

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO  
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

PROBLEMATIKA FENOLŮ VE VODÁCH

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

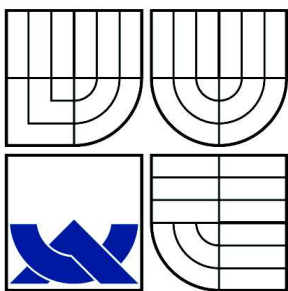
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

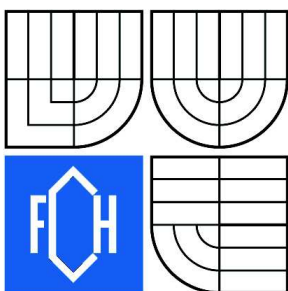
AUTHOR

PETRA TYLICOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF  
ENVIRONMENTAL PROTECTION

## PROBLEMATIKA FENOLŮ VE VODÁCH

PROBLEMS OF PHENOLS IN WATER

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

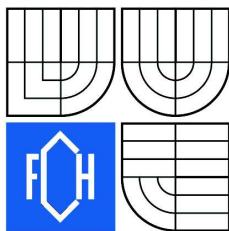
AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

PETRA TYLICOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Mgr. HELENA DOLEŽALOVÁ  
WEISSMANNOVÁ, Ph.D.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	<b>FCH-BAK0329/2008</b>	Akademický rok: <b>2008/2009</b>
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	<b>Petra Tylichová</b>	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)	
Vedoucí bakalářské práce:	<b>Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.</b>	
Konzultanti bakalářské práce:	Ing. Zuzana Klímová	

### Název bakalářské práce:

Problematika fenolů ve vodách

### Zadání bakalářské práce:

Na základě dostupných údajů analyzovat environmentální zatížení vod fenoly.

### Termín odevzdání bakalářské práce: 29.5.2009

Bakalářská práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

-----  
Petra Tylichová  
Student(ka)

-----  
Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.  
Vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2008

-----  
doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSKRAKT**

Bakalářská práce pojednává o problematice fenolů ve vodách. Teoretická část shrnuje informace o vlastnostech fenolů, jejich použití, výskytu v životním prostředí a účincích na lidské zdraví. Jsou popsány metody pro stanovení těchto látek ve vodách. Poslední kapitola pojednává o možných způsobech odstranění fenolů z vodního prostředí, kde největší pozornost je zaměřena na metodu adsorpce.

Část práce se také věnuje chlorovaným fenolům, které vznikají chlorací fenolových vod a mají za následek senzorické závady vody.

Experimentální část je zaměřena na odstraňování fenolu z modelové vody pomocí adsorpce na práškové aktivní uhlí Norit SA SUPER.

## **ABSTRACT**

This bachelor's thesis deals with the issue of phenols in the waters. The theoretical part summarises the information about the characteristics of the phenols, its use, appearance in the environment, and its effects on human health. There are described methods of determination these substance in the waters. The last chapter disserts on possible methods of eliminating the phenols from the aqueous environment with special attention paid to the adsorption method.

Part of this thesis is also dedicated to the chlorinated phenols which originate from chlorination of the phenolic waters and which cause the sensory interferences of the waters.

The experimental part of this thesis is dedicated to removing the phenol from a model water through the adsorption into a powdery active carbon Norit SA SUPER.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Fenolové vody, fenoly, chlorfenoly, spektrofotometrické stanovení fenolů, extrakce, chromatografie, adsorpce, aktivní uhlí, ozonizace

## **KEYWORDS**

Phenol's water, phenols, chlorophenols, spectrophotometric determination of phenols, extraction, chromatography, adsorption, active carbon, ozonization

TYLICHOVÁ, P. *Problematika fenolů ve vodách*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 40 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Helena Doležalová Weissmannová, Ph.D.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## PODĚKOVÁNÍ

Děkuji Ing. Zuzaně Klímové za ochotu a poskytnutí cenných rad při zpracování této práce a v průběhu experimentálního měření. Také bych chtěla poděkovat vedoucí bakalářské práce Mgr. Heleně Doležalové Weissmannové, Ph.D. za vstřícný přístup a užitečné připomínky.

# OBSAH

<b>1. ÚVOD .....</b>	<b>7</b>
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>8</b>
2.1. CHARAKTERISTIKA FENOLŮ A JEJICH DERIVÁTŮ .....	8
2.1.1. <i>Chlorfenoly</i> .....	9
2.1.1.1. Vlastnosti chlorovaných fenolů .....	9
2.1.1.2. Použití chlorfenolů .....	9
2.1.1.3. Původ chlorovaných fenolů v životním prostředí .....	10
2.2. VLASTNOSTI FENOLŮ .....	11
2.3. POUŽITÍ FENOLŮ .....	11
2.4. VÝSKYT FENOLŮ V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ .....	11
2.4.1. <i>Výskyt fenolů ve vodách</i> .....	12
2.5. ÚČINKY FENOLŮ NA LIDSKÉ ZDRAVÍ .....	12
2.6. STANOVENÍ FENOLŮ VE VODÁCH .....	13
2.6.1. <i>Odběr a uchování vzorku</i> .....	13
2.6.2. <i>Rušivé vlivy</i> .....	13
2.6.3. <i>Spektrofotometrická metoda s 4-aminoantipyrinem</i> .....	13
2.6.3.1. Destilace fenolů těkajících s vodní parou .....	14
2.6.3.2. Přímá spektrofotometrická metoda .....	15
2.6.3.3. Extrakční metoda s chloroformem .....	15
2.6.4. <i>Stanovení fenolů průtokovou analýzou</i> .....	15
2.6.4.1. Stanovení fenolů (bez destilace) po extrakci.....	15
2.6.4.2. Stanovení fenolů (bez extrakce) po destilaci.....	15
2.6.5. <i>Chromatografické stanovení</i> .....	16
2.6.5.1. Úprava vzorku .....	16
2.6.5.2. Plynová chromatografie .....	17
2.6.5.3. Kapalinová chromatografie .....	18
2.7. ODSTRANĚNÍ FENOLŮ Z VODNÍHO PROSTŘEDÍ .....	19
2.7.1. <i>Adsorpce</i> .....	19
2.7.1.1. Adsorbenty .....	21
2.7.2. <i>Ozonizace</i> .....	24
2.7.3. <i>Jiné oxidační metody</i> .....	25
2.7.3.1. Mokrý oxidace .....	25
2.7.3.2. Oxidace peroxidem vodíku .....	26
<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>28</b>
3.1. POUŽITÉ PŘÍSTROJE .....	28
3.2. POUŽITÉ CHEMIKÁLIE .....	28
3.3. PRACOVNÍ POSTUP .....	28
<b>4. VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>29</b>
4.1. URČENÍ ABSORPČNÍHO MAXIMA A SESTROJENÍ KALIBRAČNÍ ZÁVISLOSTI.....	29
4.2. SROVNÁNÍ APLIKACE PRÁŠKOVÉHO AKTIVNÍHO UHLÍ NORIT SA SUPER.....	30

<b>5. ZÁVĚR.....</b>	<b>35</b>
<b>6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ .....</b>	<b>36</b>
<b>7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....</b>	<b>40</b>

## 1. ÚVOD

V životním prostředí se vyskytuje mnoho chemických kontaminantů, které mohou být organického nebo anorganického původu. Fenoly patří mezi jedny z nejběžnějších organických environmentálních polutantů. Jsou sledovány kvůli jejich vysoké toxicitě a možné akumulaci v životním prostředí.

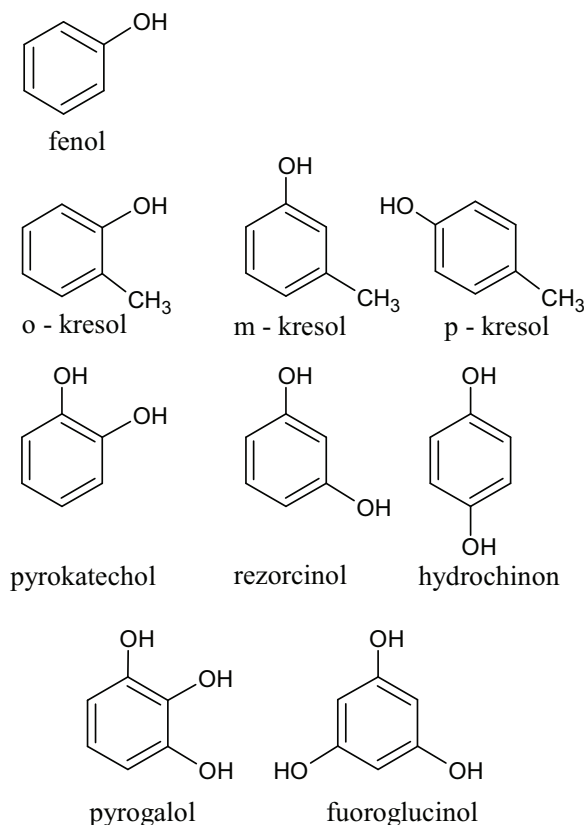
Fenoly vyskytující se ve vodním životním prostředí jsou buď přírodního původu, kdy vznikají biosyntetickými nebo rozkladnými procesy rostlin a živočichů, nebo pochází z průmyslového znečištění. Tvoří se v mnoha průmyslových procesech, např. při výrobě desinfekčních prostředků, plastů, barviv, léčiv, pesticidů a papíru. Velká množství fenolů jsou přítomna také v odpadních vodách z koksárenského, petrochemického a ocelářského průmyslu.



## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. Charakteristika fenolů a jejich derivátů

Fenoly náleží do skupiny těkavých organických aromatických látek, které obsahují hydroxylovou funkční skupinu vázanou na aromatickém jádře. Nejjednodušším zástupcem těchto látek je fenol. [1]



**Obrázek 1:** Struktura vybraných fenolů

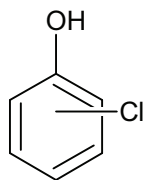
Podle počtu hydroxylových skupin v molekule se fenoly dělí na jednosytné a vícesytné (polyfenoly). Podle velikosti molekuly se rozlišují fenoly na nízkomolekulární a vysokomolekulární. Obvykle se za vysokomolekulární považují polyfenoly s relativní molekulovou hmotností nad 1 000. Mezi tyto látky patří rostlinné třísloviny a huminové látky. [2]

Mezi toxicky významné deriváty fenolu jsou řazeny chlorfenoly, které mohou vznikat chlorací fenolových vod.

### 2.1.1. Chlorfenoly

Chlorfenoly jsou sloučeniny, které mají na aromatickém jádře navázanou reaktivní hydroxylovou skupinu a zbývající polohy jsou substituovány jedním až pěti atomy chloru. Může tak vznikat 19 izomerů s rozdílnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, kde má zásadní roli poloha atomu chloru vzhledem k hydroxylové skupině.

V průmyslových odpadních vodách z organických výrob se často vyskytují mono-, di- a trichlorfenoly. [2, 3]



**Obrázek 2:** Strukturní vzorec chlorfenolů

#### 2.1.1.1. Vlastnosti chlorovaných fenolů

Chlorfenoly mají charakteristický štiplavý a pronikavý zápach, jsou nehořlavé a při vyšších teplotách se rozkládají na CO, CO<sub>2</sub> a HCl.

Jsou to sloučeniny, které silně dráždí sliznice, oči a vstřebávají se kůží. Jejich toxicita spočívá ve schopnosti narušit oxidační fosforylaci v dýchacím řetězci a ukončit tak přeměnu ADP na ATP, což může ovlivnit všechny aerobní eukaryotní formy života. Všeobecně lze o chlorfenolech říci, že jsou to imunotoxické, fytotoxické a embryotoxické látky, u kterých nebyly prokázány mutagenní a karcinogenní účinky.

V účinku na toxicitu nejsou všechna substituční místa na fenolu rovnocenná. Zjednodušeně platí, že s rostoucím stupněm chlorace se zvyšuje toxicita chlorfenolů. [3]

Typickým zástupcem chlorovaných fenolů je chlorfenol, což je korozivní chemikálie, která dráždí kůži, oči, nos, dýchací cesty, plíce, způsobuje kašel, dušnost a poškozuje játra a ledviny. Vysoké expozice způsobují bolest hlavy, nevolnost, svalovou slabost, třes a postupně až kóma s následkem smrti. [4]

#### 2.1.1.2. Použití chlorfenolů

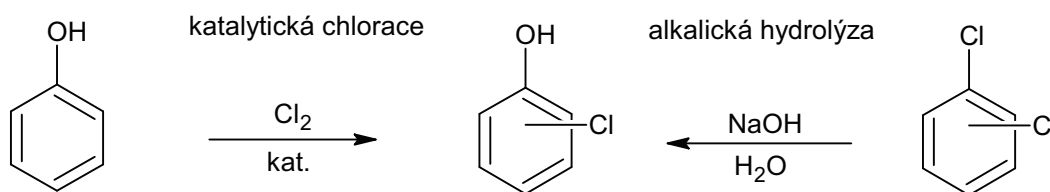
Chlorované deriváty fenolu se používají na ochranu dřeva, jako desinfekční a antiseptické prostředky a jako přísady do pesticidů.

Chlorfenol se využívá v chemickém průmyslu jako surovina nebo meziprodukt při výrobě pesticidů, ve farmaceutickém průmyslu a jako selektivní rozpouštědlo pro zušlechťování minerálních olejů. [4]

### 2.1.1.3. Původ chlorovaných fenolů v životním prostředí

Vlivem stálosti a vysoké bioakumulace jsou chlorfenoly rozšířeny ve všech sférách životního prostředí. Lze je nalézt ve vodě, sedimentech, půdách i živých organismech. Většina znečištění pochází z antropogenní činnosti. Přítomnost chlorfenolů v prostředí je dána jejich širokým použitím v mnoha oblastech průmyslu i zemědělství.

Průmyslová syntéza chlorfenolů (obrázek 3) je založena na dvou základních postupech, a to na katalytické chloraci fenolu nebo na alkalické hydrolýze odpovídajících chlorbenzenů.



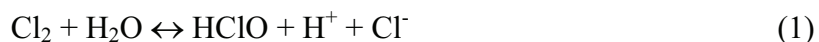
**Obrázek 3:** Průmyslová výroba chlorovaných fenolů

Chlorfenoly mohou vznikat v životním prostředí také nepřímo, a to z fenolu při chloraci odpadních vod, při degradaci herbicidů, při spalování komunálního odpadu a mohou být rovněž přítomny v odpadních vodách ze zpracování dřeva, celulosy a papíru. [3]

#### Chlorace vody

Chlorace má velký význam pro zásobování pitnou vodou, kdy dochází k odstraňování zárodků přímo chlorem nebo látkami, které aktivní chlor uvolňují. Nejběžnější metody používané k eliminaci bakterií, nadbytečného množství organických látek a xenobiotik z vody jsou založeny na aplikaci anorganických chlorovaných sloučenin, které se vyznačují velkými oxidačními schopnostmi. Mezi tyto sloučeniny patří plynný chlor, oxid chloričitý a chlornan sodný. [5, 6]

Po přidavku chloru k upravované vodě probíhá hydrolýza:



V průběhu reakce se kyselina chlorná nebo chlornanové ionty snadno rozkládají a odštěpuje se vysoce aktivní kyslík, který je vlastním účinným dezinfekčním činidlem:



Rozklad obou látek katalyzuje světelné záření. Z rovnice disociace a hydrolýzy chloru vyplývá důležitý poznatek, a to že čím nižší je hodnota pH vody, do níž se dává dezinfekční chlor, tím je účinek chloru větší.

Ale i přesto je velkou nevýhodou vznik škodlivých vedlejších produktů (CDBPs - Chlorination Disinfection By-Products). V dezinfekčních procesech je mnoho faktorů, které mají vliv na vznik a šíření CDBPs, např.: pH, koncentrace chloru, doba chlorace a teplota.

V přítomnosti tzv. prekursorů mohou při chloraci vyššími dávkami chloru ve větším množství vznikat chlorované uhlovodíky. Další nevýhodou je vznik senzorických závad v přítomnosti již velice nízkých koncentrací jednoduších fenolů, které chlorací poskytují

závadné chlorfenoly. Při vzniku senzorických závad způsobených chlorem je nutno změnit desinfekční prostředek, například aplikací chloraminace, kdy dochází k použití amoniaku nebo amonných solí a chloru za vzniku chloraminů. [5, 7]

## 2.2. Vlastnosti fenolů

Fenoly jsou bezbarvé kapaliny nebo krystalické látky charakteristického zápachu, které jsou zdraví škodlivé a většina je karcinogenní.

Podobně jako alkoholy jsou schopné tvořit oxoniové soli, estery a fenoláty. Ve srovnání s alkoholy jsou ale kyselější, jelikož fenolová skupina má kyselější povahu než skupina alkoholová, avšak méně kyselou než skupina karboxylová. Disociační konstanty karboxylových kyselin bývají řádu  $10^{-2}$  až  $10^{-5}$ , zatímco disociační konstanty fenolů řádu  $10^{-9}$  až  $10^{-10}$ . Avšak substituenty silně přitahující elektrony (např. nitroskupina) podstatně zvyšují kyselost fenolů. [2, 8]

Fenoly jsou poměrně dobře rozpustné ve vodě s výjimkou vysokomolekulárních fenolů. Nízkomolekulární fenoly jsou ve vodách nestabilní a podléhají snadno biochemické i chemické oxidaci. Obtížněji biologicky rozložitelné jsou pouze polynitrofenoly, polychlorfenoly a polyaminofenoly. [2]

## 2.3. Použití fenolů

Fenol a jeho deriváty jsou velmi využívány v chemickém průmyslu. Fenol je hlavní chemický meziprodukt při výrobě fenolových pryskyřic a syntetických vláken. Vzhledem k biocidním účinkům jsou přípravky obsahující fenol využívány pro ošetření materiálů, které je třeba chránit před zarůstáním mikroorganismy a vznikem slizu, např. v průmyslových vodních systémech. [4]

Fenoly jsou intenzivně používány k produkci různých aromatických sloučenin, zahrnujících např. výbušniny, hnojiva, textilie, léky, parfémy, koks a gumu. Fenol je rovněž aplikován v ropném, kožedělném a zemědělském průmyslu, v papírnictví a při výrobě barviv. [9]

## 2.4. Výskyt fenolů v životním prostředí

Velké množství fenolů a jejich derivátů jsou přirozené látky, a proto lze za přírodní zdroje emisí fenolů považovat mnohé rostliny a živočichy. Tyto přírodní fenoly ale nejsou produkovány ve významném množství. Závažnější problém představují nadměrná množství fenolů a jejich derivátů, která se mohou do životního prostředí dostávat lidskou činností.

Větší koncentrace fenolů bývají hlavně v povrchových vodách a v ovzduší poblíž kontaminovaných míst, kam tyto látky unikly z průmyslových zařízení anebo přímo z výrobků, které je obsahují. Přítomnost fenolů byla zjištěna v materiálech ukládaných na skládky nebezpečného odpadu, poblíž takových míst se pak vyskytovaly také v podzemních vodách.

Fenoly se mohou uvolňovat do životního prostředí z procesů vlastní výroby anebo úniky z chemického průmyslu při užívání (desinfekce vodních potrubních systémů) a aplikaci fenolů do produktů (např. fenolové pryskyřice a umělá vlákna). Také může dojít ke kontaminaci vody z nátěrů obsahujících fenoly a jejich deriváty. Fenol se rovněž nachází v emisích motorových vozidel, v cigaretovém kouři i v kouři z otevřených ohnišť a lesních požárů. [1, 4]

#### **2.4.1. Výskyt fenolů ve vodách**

Fenoly ve vodách pocházejí především z průmyslového znečištění, avšak mohou být i přírodního původu. Vznikají biosyntetickými nebo naopak rozkladnými procesy v živých organismech. V období rozvoje vodního květu může koncentrace přirozeně se vyskytujících fenolů ve vodě dosahovat i několika desetin mg/l. Fenoly živočišného původu lze prokázat ve splaškových odpadních vodách v koncentracích až 1 mg/l. [2, 10, 11]

Fenoly v přírodních vodách mohou mít původ v průmyslových odpadních vodách ze zpracování hnědého uhlí a černouhelného dehtu. Fenolické sloučeniny jsou také přítomné v odpadních vodách vznikajících z ropného, farmaceutického, plastového, desinfekčního a ocelářského průmyslu. [11, 12]

V odpadních vodách z tepelného zpracování uhlí (z plynáren, koksáren) se vyskytují jednosytné i vícesytné fenoly v koncentracích až v jednotkách g/l. Jejich zastoupení se liší podle způsobu zpracování uhlí. V koksářských odpadních vodách převládají jednosytné fenoly, kdežto v odpadních vodách z tlakových plynáren je zastoupení vícesytných fenolů podstatně větší. Protože v těchto odpadních vodách z organických látek fenoly často převládají, hovoří se někdy o fenolových odpadních vodách. [2, 10]

### **2.5. Účinky fenolů na lidské zdraví**

Fenoly jsou látky, které mají negativní vliv na zdraví člověka. Fenolické sloučeniny mohou poškodit nebo zničit citlivé buňky a tak způsobit vážné zdravotní problémy. U jednotlivých zástupců se mohou konkrétní rizika lišit, ale obecně u exponované osoby může dojít ke dráždění očí, kůže, nosu a dýchacích cest. Expozice dále způsobuje bolesti hlavy, únavu, nevolnost, slabost, zvracení a může přivodit i omdlení. Projevit se může i kašel, dušnost a edém plic. Vysoké koncentrace fenolů mohou ohrozit schopnost krve transportovat kyslík, což způsobuje bolest hlavy, nevolnost, modráni končetin a rtů. Může dojít až k problémům s dechem, kolapsu a smrti. Akutní otrava také může vést k bolestivým žaludečním a střevním potížím, ke špatné funkci ledvin a křečím. Chronickou expozicí dochází k poškození sleziny, slinivky a ledvin. Fenoly mají mutagenní účinky a mohou způsobovat i nepravidelný tep (srdeční arytmií). [4, 13]

Do lidského organismu se může fenol dostat vypitím kontaminované vody nebo požitím kontaminovaných potravin. Fenol se také velmi dobře dostává do těla stykem s pokožkou. Do organismu může proniknout i při kouření nebo dýcháním vzduchu, který obsahuje fenol. [1, 4]

## 2.6. Stanovení fenolů ve vodách

Stanovení fenolů v průmyslových, odpadních, povrchových a pitných vodách je stále předmětem intenzivního zájmu a bylo aplikováno mnoho rozdílných metod. Metody plynové a kapalinové chromatografie jsou často využívány, protože mohou poskytnout informaci o přítomnosti individuálních fenolických derivátů. Spektrofotometrické metody analýz se používají pro stanovení fenolového indexu, kdy fenol ( $C_6H_5OH$ ) byl zvolen jako standard, jelikož zastoupení různých fenolových sloučenin ve zkoušeném vzorku je nepředvídatelné, a proto nelze použít jako standard směs těchto sloučenin. [14, 15]

### 2.6.1. Odběr a uchování vzorku

Jednotlivé vzorky se odebírají do vzorkovnic z tmavého skla. Vzorek bez použití konzervace musí být analyzován do 4 hodin po odběru, případně do 24 hodin po odběru, pokud je uchován při teplotě 4 °C. V případě, že vzorek nelze zpracovat za těchto podmínek, musí se konzervovat. V každém případě by doba skladování neměla překročit 48 hodin, jinak je nutno vzorek zmrazit. [16, 17]

### 2.6.2. Rušivé vlivy

Mezi rušivé vlivy mohou patřit bakterie rozkládající fenol, oxidační a redukční látky a zásadité hodnoty pH. Nejčastěji se tyto vlivy odstraňují okyselením.

V případě přítomnosti olejů a dehtu se fenoly v olejové vrstvě extrahují trichlormethanem v alkalickém prostředí ( $pH = 12$ ), trichlormethan se z vodné fáze odstraní a  $pH$  se upraví na hodnotu přibližně 4.

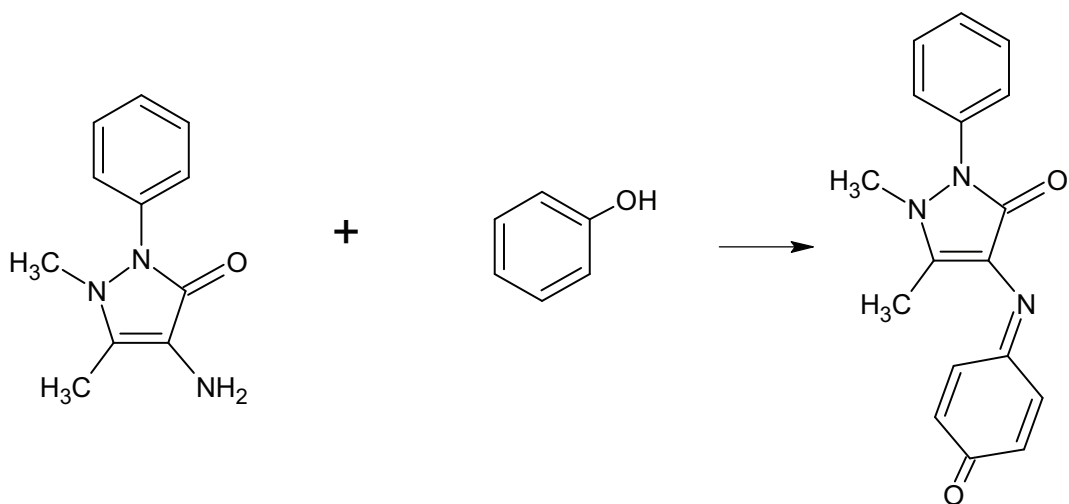
Biochemickou oxidaci fenolů lze potlačit přidavkem síranu měďnatého.

Sloučeniny síry se odstraní acidifikací s  $H_3PO_4$  na hodnotu  $pH$  4 a poté se vzorek provzdušní mícháním. Tím se eliminuje rušivý vliv  $H_2S$  a  $SO_2$ .

Oxidační látky se odstraňují přidavkem kyseliny askorbové. V případě stanovování fenolů v průmyslových vodách může být vhodnější použít speciální způsob konzervace. [16, 18]

### 2.6.3. Spektrofotometrická metoda s 4-aminoantipyrinem

Spektrofotometrická metoda s 4-AAP umožňuje stanovit fenoly s obsazenou ortho- a meta-polohou a za vhodných podmínek  $pH$  také para- substituované fenoly, ve kterých je substituentem karboxy-, halogen-, methoxy- nebo sulfo- skupina. Tato metoda nestanovuje fenoly, které mají para-polohu obsazenou alkyl-, aryl-, nitro-, benzo-, nitroso- nebo aldehydovou skupinou. [16, 18]

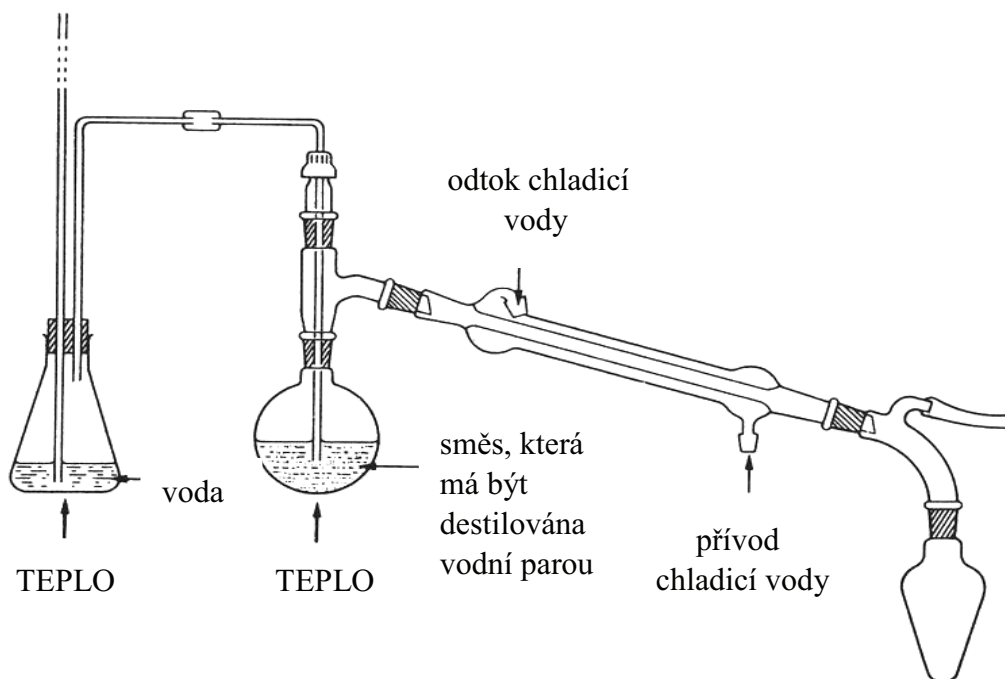


**Obrázek 4:** Schéma reakce fenolu s 4-AAP [19]

### 2.6.3.1. Destilace fenolů těkajících s vodní parou

Pro oddělení jednosytných fenolů ze vzorku se používá destilace s vodní parou. Současně se destilací odstraní řada rušivých vlivů a fenolové sloučeniny se separují od znečišťujících a konzervačních látek. Těkavost jednotlivých fenolů se liší a klesá s řadou: kresoly, xyenoly, fenoly,  $\alpha$ -naftol a  $\beta$ -naftol, pyrokatechol, hydrochinon a jiné vícesytné fenoly. Těkavost s vodní parou je rovněž závislá na hodnotě pH a lze ji ovlivnit přidavkem těžkých kovů. [16]

Jedná se o destilaci prováděnou za současného prohánění vodní páry destilovanou směsí, kdy tato pára je vyvíjena v oddělené nádobě. Destilaci s vodní parou se většinou čistí látky, které jsou ve vodě málo rozpustné a při bodu varu vody mají znatelný tlak nasycených par.



**Obrázek 5:** Aparatura destilace s vodní párou [20]



#### **2.6.3.2. *Přímá spektrofotometrická metoda***

Tato metoda je vhodná pro stanovení fenolů ve vzorcích s koncentrací ve vodní fázi větší než 0,10 mg/l.

Fenoly destilované vodní parou reagují s 4-aminoantipyrinem při hodnotě pH  $10 \pm 0,2$  v přítomnosti hexakynoželezitanu draselného, kdy dochází ke vzniku antipyrinových barviv. Poté se měří absorbance zbarveného roztoku při vlnové délce 510 nm. [15, 18]

#### **2.6.3.3. *Extrakční metoda s chloroformem***

Tato metoda je vhodná pro stanovení fenolů v koncentračním rozmezí asi od 0,002 mg/l do 0,10 mg/l bez zředění vzorku, jestliže se vzniklé barevné produkty koncentrují extrakcí chloroformem.

Stanovení se provádí stejným způsobem jako přímá spektrofotometrická metoda jen s tím rozdílem, že po vzniku antipyrinových barviv se tato barviva extrahují chloroformem z vodné fáze a absorbance se měří při vlnové délce 460 nm. [15, 18]

#### **2.6.4. Stanovení fenolů průtokovou analýzou**

Metody průtokové analýzy jsou zvláště vhodné ke zpracování velkých sérií vzorků s vysokým počtem stanovení.

Je třeba rozlišovat mezi průtokovou injekční analýzou (FIA) a kontinuální průtokovou analýzou (CFA). Obě metody se vyznačují automatickým dávkováním vzorku do průtokového systému, kde analyty vzorku reagují během svého průchodu analyzátozem s roztoky činidel. Do soustavy lze včlenit i úpravu vzorku. Reakční produkt se měří v průtokovém detektoru. [21]

##### **2.6.4.1. *Stanovení fenolů (bez destilace) po extrakci***

Při tomto stanovení je vzorek přiváděn do kontinuálně protékajícího nosného roztoku a mísí se rovněž s kontinuálně protékajícím roztokem 4-aminoantipyrinu a peroxodisíranu draselného. Z fenolových sloučenin přítomných ve vzorku, v důsledku oxidace peroxodisíranem draselným, vznikají chinony, které poté reagují s 4-AAP na barevné kondenzační produkty. Tyto produkty se extrahují z vodné fáze v průtočném extraktoru do trichlormethanu. Trichlormethanová fáze se oddělí vhodným separátorem a změří se absorbance organické fáze v průtočné kyvetě spektrofotometru při vlnové délce 470 nm až 475 nm. [21, 22]

##### **2.6.4.2. *Stanovení fenolů (bez extrakce) po destilaci***

Vzorek se přivádí do kontinuálně protékajícího nosného roztoku, mísí se s kyselinou fosforečnou a současně destiluje při hodnotě pH 1,4. Destilát se poté smísí s kontinuálně protékajícími roztoky 4-AAP a hexakynoželezitanu draselného. Hexakynoželezitan oxiduje fenolové látky v destilátu a vzniklé chinony reagují s 4-AAP na žlutě zbarvené kondenzační produkty, které se spektrofotometricky měří v průtokovém spektrofotometru při vlnové délce 505 nm až 515 nm. [21, 22]



## 2.6.5. Chromatografické stanovení

### 2.6.5.1. Úprava vzorku

#### ***Extrakce kapalina-kapalina (LLE - Liquid-liquid Extraction)***

Při extrakci kapalina-kapalina je podmínkou ustavení fázové rovnováhy mezi dvěma vzájemně nemísitelnými kapalinami: výchozím vzorkem s analytem a rozpouštědlem, do kterého má být analyt převeden v co největší míře. Pokud se jedná o stanovení fenolů ve vodě, dochází k extrakci těchto analytů z vodného vzorku do vhodného organického rozpouštědla, kterým může být například dichlormethan, diethylether atd. [23, 24]

LLE je stále nejvíce používaná technika úpravy vzorků kvůli jejímu rozsáhlému provedení, i když má spoustu nevýhod: spotřeba velkého množství obvykle toxických a hořlavých organických rozpouštědel, vytváření emulzí a ztráty při koncentračním kroku. [23]

#### ***Extrakce tuhou fází (SPE - Solid Phase Extraction)***

Extrakce tuhou fází postupně nahrazuje extrakci kapalina-kapalina kvůli široké použitelnosti materiálů sorbentu a nízké spotřebě organických rozpouštědel.

Tato technika zahrnuje sorpci fenolů z velkého množství vody na vhodný tuhý sorbent a následnou desorpci, kdy dochází k vymývání vhodným rozpouštědlem. Jako sorbent může být použit polystyren, aktivní uhlí, Amberlite XAD-4, C<sub>18</sub>-modifikovaný křemen nebo grafitové černé uhlí.

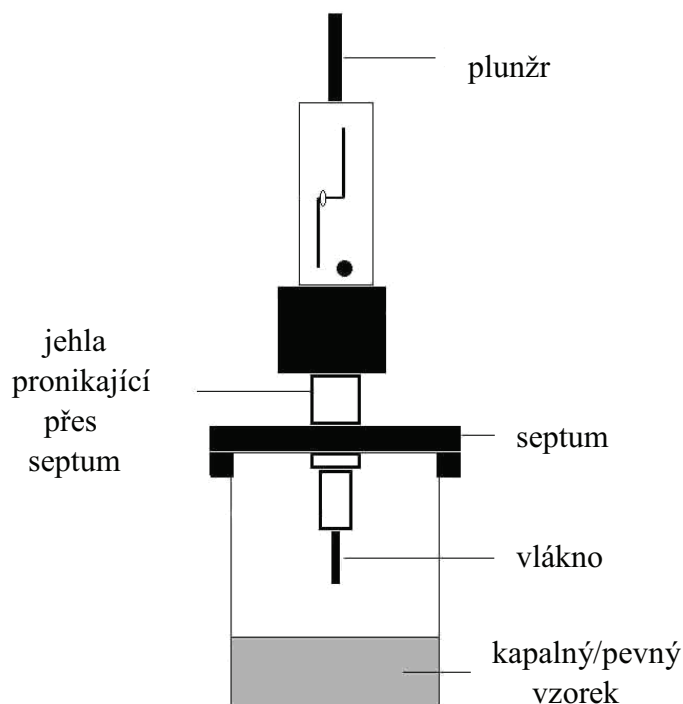
U této metody jsou fenoly obvykle stanoveny kapalinovou chromatografií s UV nebo hmotnostní spektrofotometrickou detekcí. [25]

#### ***Mikroextrakce tuhou fází (SPME - Solid Phase MicroExtraction)***

Mikroextrakce tuhou fází je rychlá, jednoduchá, citlivá a levná metoda, která nevyžaduje žádná organická rozpouštědla. Tato metoda využívá rozdělení analytu mezi kapalný nebo plynný vzorek a stacionární fázi nanesenou na taveném křemenném vlákne. Stacionární fázi může být buď poměrně nepolární polydimethylsiloxan (PDMS) nebo více polární polyakrylátový film. Pro analýzu fenolů je preferováno polyakrylátové vlákno.

Pro stanovení z vodných vzorků je vlákno exponováno do kapaliny a analyty jsou akumulovány na stacionární fázi do dosažení rovnováhy. Poté je vlákno přeneseno na injektor plynového chromatografu, kde jsou analyty tepelně desorbovány a separovány plynovou chromatografií.

V případě fenolů mohou být analyty vzorkovány také nepřímo, metodou head-space, kdy dochází k absorbování fenolů na polyakrylátové vlákno ze vzduchu nad kapalným vzorkem v důsledku těkavosti fenolů. [23, 26]

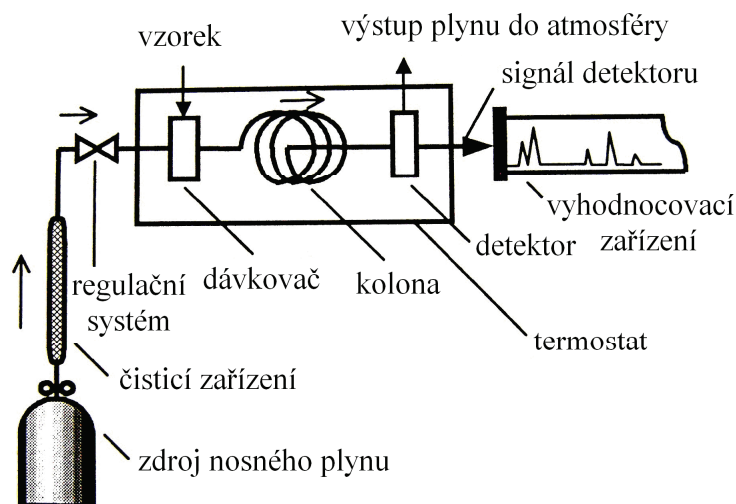


**Obrázek 6:** Schéma aparatury SPME [27]

#### **2.6.5.2. Plynová chromatografie**

Plynová chromatografie (GC - Gas Chromatography) je separační metoda, která odděluje složky obsažené ve vzorku. U této metody je mobilní fází nosný plyn, kterým může být např. vodík, helium nebo argon. Vzorek je pomocí mobilní fáze unášen na stacionární (nepohyblivou) fázi umístěnou v koloně, kde dochází k separaci složek na základě schopnosti poutat se na tuto fázi. Podle stacionární fáze se GC dělí na adsorpční plynovou chromatografii (GSC - Gas Solid Chromatography) nebo rozdělovací plynovou chromatografii (GLC - Gas Liquid Chromatography). Složky opouštějící kolonu indikuje detektor, kdy GC využívá detekci hlavně pomocí plamenového ionizačního detektoru (FID - Flame Ionization Detector), detektoru elektronového záchytu (ECD - Electron Capture Detector) nebo hmotnostního spektrometru (MS - Mass Spectrometer). Signál získaný z detektoru se vyhodnocuje a z časového průběhu intenzity signálu je zjištěno kvantitativní zastoupení složek a druh. [24]

Před samotnou analýzou fenolických sloučenin může být provedena jejich derivatizace.



**Obrázek 7:** Schéma plynové chromatografu [24]

### Derivatizace

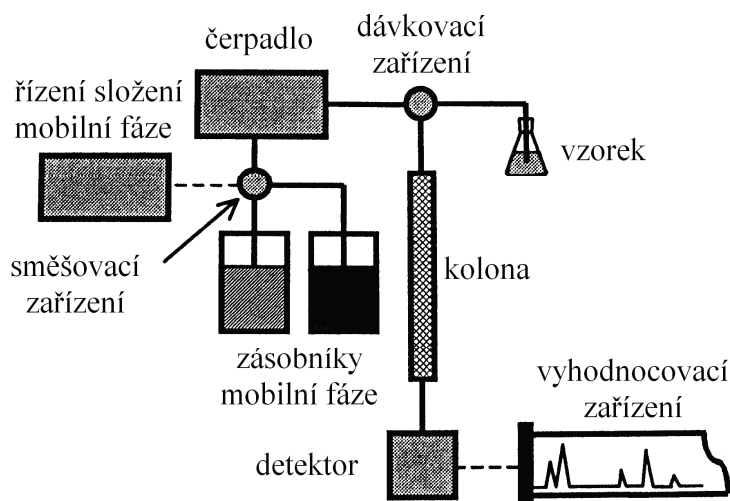
Derivatizace slouží ke snížení polaritý molekuly a snížení teploty varu, čímž dochází ke zlepšení parametrů chromatografického dělení plynem.

Při analýze fenolů může být k derivatizaci využit acethydrid, diazomethan, silanizační činidla, pentafluorbenzoylchlorid nebo pentafluorbenzoylbromid. Dochází ke vzniku derivátů původních sloučenin s rozdílnými vlastnostmi. [28]

### 2.6.5.3. Kapalinová chromatografie

U kapalinové chromatografie rozhoduje o separaci složek vzorku nejen jejich interakce se stacionární fází, ale významnou roli hraje také použitá mobilní fáze. Během separace se analyt rozděluje mezi mobilní a stacionární fázi. Jelikož lze s touto metodou pracovat již za laboratorní teploty, je kapalinová chromatografie vhodná i pro separaci tepelně nestálých a netěkavých sloučenin.

V současné době se velmi využívá metoda vysoce účinné kapalinové chromatografie (HPLC - High Performance Liquid Chromatography). [24]



**Obrázek 8:** Schéma kapalinového chromatografu [24]

Pro stanovení fenolů se využívá rozdělovací kapalinové chromatografie, kdy se analyty rozdělují mezi dvě nemísitelné fáze. Mobilní fáze unáší analyty, zatímco stacionární fází je kapalina zakotvená na pevném nosiči. Rozdělovací chromatografie se může podle polarity použitých fází dělit na chromatografii na normálních fázích (NPC - Normal-Phase Chromatography) nebo na chromatografii na obrácených fázích (RPC - Reversed-Phase Chromatography). U NPC se využívá polární stacionární fáze, zatímco mobilní fáze je nepolární a u RPC je opačné uspořádání. Při stanovení fenolů lze využít chromatografii na obrácených fázích, kdy stacionární fází může být kolona naplněná silikagelem s navázaným alkylovým zbytkem, kterým je buď oktadecyl ( $C_{18}$ ) nebo oktyl ( $C_8$ ) a mobilní fází je nejčastěji směs vody a polárního rozpouštědla (acetonitril, methanol, atd.). Při stanovení pomocí HPLC lze využít různých způsobů detekce. UV detektory jsou nejběžnější a detekce je obvykle prováděna při 280 nm, pouze pro nitrofenoly a pentachlorfenol je využíváno vlnové délky 310 nm. Detektory diodového pole (DAD - Diode Array Detector) jsou schopné sejmout absorpční spektrum v určené oblasti vlnových délek a uložit ho do paměti. Dále se používají fluorescenční detektory nebo hmotnostní spektrometry. [23, 24]

## 2.7. Odstranění fenolů z vodního prostředí

Vzhledem k výše popisovaným vlastnostem fenolů je nutná jejich eliminace z vodního prostředí. Nejčastěji se k odstranění fenolů používá metoda adsorpce kvůli její vysoké účinnosti. Dalšími významnými metodami jsou oxidační procesy, obzvláště se využívá silných oxidačních účinků volného ozonu.

### 2.7.1. Adsorpce

Adsorpce je technologický proces, který kvůli svému jednoduchému provedení zůstává stále nejlepším způsobem pro odstraňování fenolů a čištění odpadních vod. [12] Při adsorpci dochází k odstraňování látek z roztoku jejich vazbou na povrch adsorbentu. Adsorbentem je nazývána pevná látka a látka, která se na adsorbent váže se nazývá adsorbát. Tento proces může být znázorněn následující reakcí [29, 30, 31]:



kde A je adsorbující látka,

X je adsorbent,

$A \cdot X$  je A v adsorbovaném stavu na X.

Adsorpci lze tedy popsat jako děj, kdy se po určité době ustavuje dynamická rovnováha mezi koncentrací látky vázané na povrch adsorbentu a v roztoku. Kvantitativně je to vyjádřeno tzv. adsorpční izotermou, což znázorňuje rovnovážnou závislost mezi adsorbovaným množstvím a rovnovážnou koncentrací rozpuštěné látky v roztoku  $c_r$  za konstantní teploty. Obecně lze adsorpční rovnováhu vyjádřit vztahem [29, 30]:

$$a = f(c_r), \text{ T je konstantní.} \quad (5)$$

K matematickému popisu adsorpční izotermy se nejčastěji používá Langmuirova nebo Freundlichova rovnice.

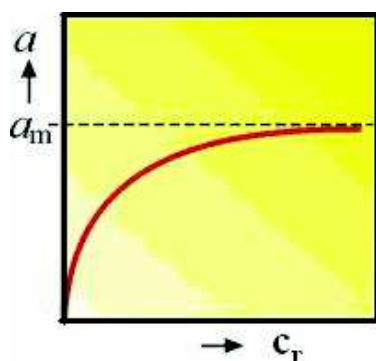
Langmuirův model adsorpčního děje byl odvozen teoreticky na základě kinetických představ za předpokladů:

- vytváří se jen jedna vrstva molekul,
- pravděpodobnost adsorpce je stejná na všech místech povrchu,
- adsorbované molekuly se navzájem neovlivňují.

Na základě tohoto modelu byl odvozen vztah:

$$a = a_{\max} \cdot \frac{b \cdot c_r}{1 + b \cdot c_r}, \quad (6)$$

kde  $a$  je adsorpční kapacita,  $a_{\max}$  je maximální adsorpční kapacita,  $c_r$  je rovnovážná koncentrace adsorbované látky a  $b$  je konstanta, která je pouze funkcí teploty. Tvar této izotermy je hyperbolicou funkcí. [30, 32]

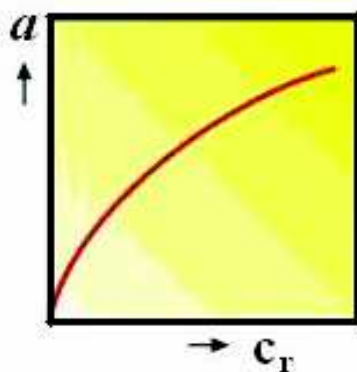


**Obrázek 9:** Tvar Langmuirovy izotermy [33]

Freundlichův model byl formulován pouze empiricky. Matematický vztah pro tento model je dán tvarem:

$$a = k \cdot c_r^{1/n}, \quad (7)$$

kde  $a$  je adsorpční kapacita,  $c_r$  je rovnovážná koncentrace adsorbované látky a  $k$  a  $n$  jsou konstanty závislé na teplotě. Hodnota konstanty  $k$  klesá s rostoucí teplotou,  $n$  je vždy větší než jedna a s rostoucí teplotou se k jedné blíží. [30, 32]



**Obrázek 10:** Tvar Freundlichovy izotermy [33]

Množství sorbovaných látek je závislé na velikosti povrchu adsorbentu a jeho charakteru, na koncentraci ve vodě přítomných fenolů, na teplotě, pH a kontaktu pevné fáze s kapalinou. [5]

Při adsorpci se uplatňují tři druhy sil a na tom, jaká bude rozhodující, se podílí povaha adsorbentu, adsorbátu a rozpouštědla, ve kterém probíhá adsorpce. Podle povahy sil existují tři typy adsorpce:

- fyzikální adsorpce
- chemisorpce
- iontová adsorpce

Při fyzikální adsorpci se uplatňují mezimolekulární van der Waalsovy síly, při chemisorpci dochází k chemické reakci a sdílení elektronů adsorbentu a adsorbátu a příčinou iontové adsorpce je přitažlivost částic adsorbátu na adsorbent elektrickými silami. [29, 30]

Při úpravě vody adsorpcí je možné použít dva typy sorbentů: práškový nebo granulovaný. Práškové sorbenty se používají v kontaktních reaktorech, kdy se sorbent míchá s čištěnou vodou po určitou dobu a následně je vhodným způsobem (usazování, filtrace, centrifugace) oddělen. Sorbenty v granulované formě jsou náplní v kolonách (adsorpčních filtrech), přes které protéká čištěná voda. [5, 29]

#### **2.7.1.1. Adsorbenty**

Nejčastěji používaným adsorbentem pro odstraňování fenolů z vody je aktivní uhlí, ale kvůli jeho relativně vysoké ceně jsou neustále zkoumány různé druhy levnějších adsorbentů. Mezi levné adsorbenty jsou řazeny přírodní materiály (např. zeolity, rašelina, surový lignit, jíly), syntetické pryskyřice a některé průmyslové odpady jako polétavý popel, červené bahno, odpadní kaly nebo uhlí. [12, 34, 35]

#### **Aktivní uhlí (AC - Active Carbon)**

Aktivní uhlí je nejefektivnější, ale zároveň nejdražší adsorbent používaný pro odstraňování fenolů z vody. Vysoká efektivita souvisí s jeho velkou adsorpční kapacitou.

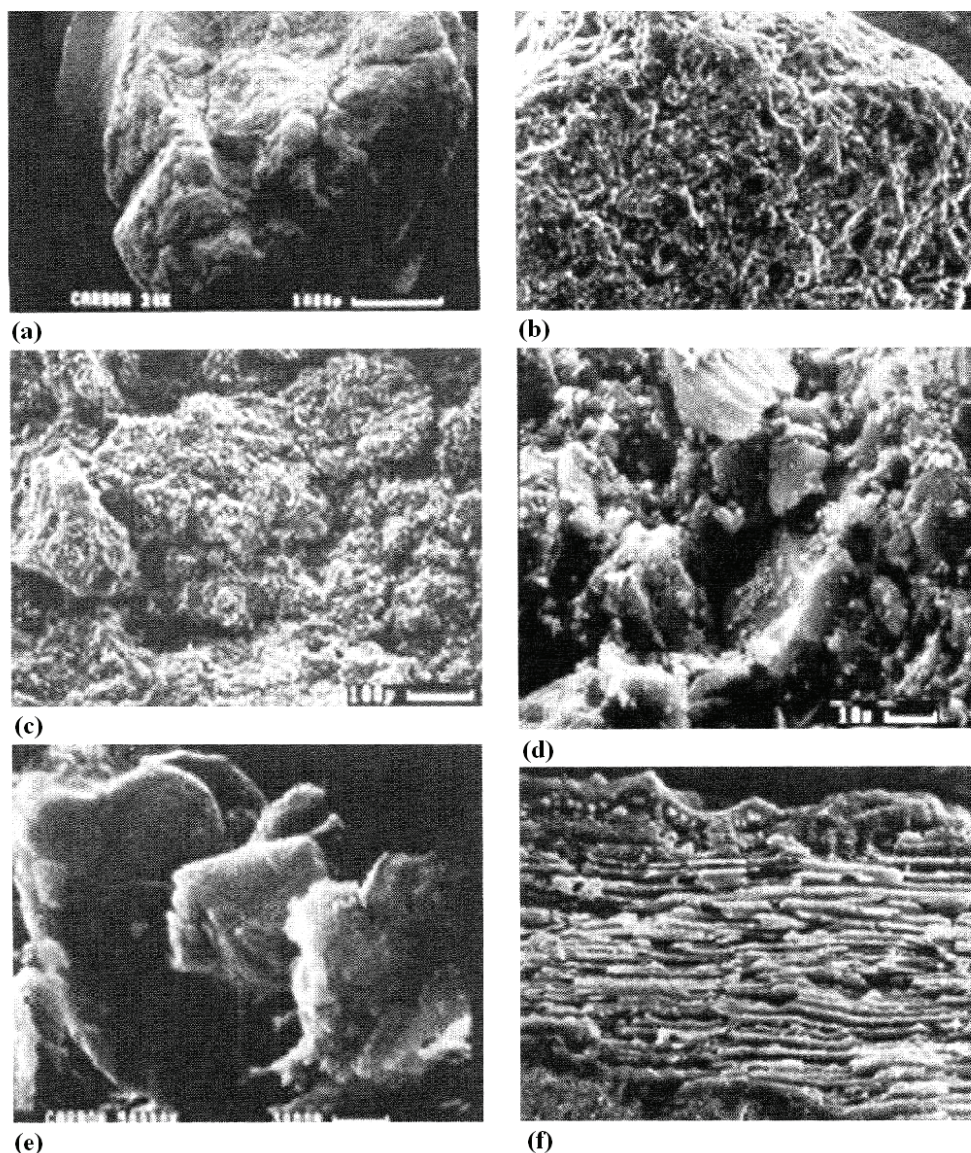
Jako materiál vhodný k výrobě aktivního uhlí lze využít většinu látek obsahujících uhlík. Poté se jeho příprava skládá ze tří hlavních kroků: mletí, karbonizace a aktivace. Při mletí dochází k produkci požadované velikosti částic, poté následuje karbonizace (pyrolýza), kdy se zahřívá surový materiál v inertní atmosféře při teplotě okolo 800 °C, čímž se odstraňují



těkavé látky a zvyšuje se podíl čistého uhlíku. Posledním krokem je aktivace, což je oxidační reakce, která probíhá obvykle při 800-950 °C a dochází při ní ke spálení uhlovodíků adsorbovaných během karbonizace. Oxidačním plynem je obvykle vodní pára, oxid uhličitý nebo kyslík. Charakteristika aktivního uhlí je teda závislá na povaze použitého surového materiálu a na podmínkách výroby.

Každý adsorbent má určitou adsorpční kapacitu a po jejím vyčerpání většinou dochází k regeneraci sorbentu. Regeneračním procesem u AC je obvykle tepelná excitace adsorbovaných molekul.

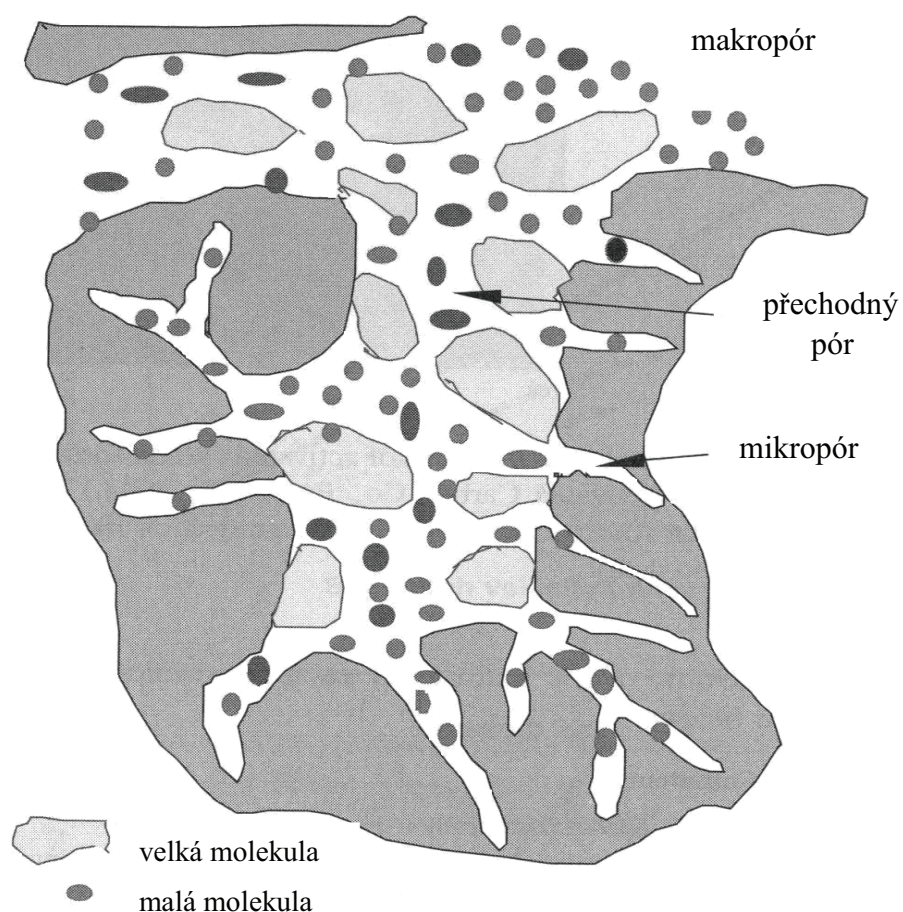
Existují dva typy aktivního uhlí: granulované (GAC - Granulated Active Carbon) a práškové (PAC – Powder Active Carbon), přičemž granulované aktivní uhlí se využívá ve větší míře. [31]



- |  |  |
|--|--|
| (a) zvětšení: 20x; stupnice: 1000 µm   | (b) zvětšení: žádná data; stupnice: žádná data |
| (c) zvětšení: 100x; stupnice: 100 µm   | (d) zvětšení: 1000x; stupnice: 10 µm           |
| (e) zvětšení: 50000x; stupnice: 3000 Å | (f) zvětšení: žádná data; stupnice: žádná data |

**Obrázek 11:** Mikrografické foto AC zobrazující jeho vnitřní póry [31]





**Obrázek 12:** Náčrt vnitřní struktury pórů AC [31]

### ***Syntetické pryskyřice***

V praxi je dostupných několik komerčních pryskyřic zahrnujících např. XAD-1, XAD-2, XAD-4, XAD-7, XAD-8, HiSiv 1000 a IRA-420. Tyto látky mají vysoce zesíťovanou polymerní strukturu, tudíž mají velký povrchový obsah, což se projeví na jejich adsorpční kapacitě. [31, 34]

Roostaei a Tezel zkoumali účinky velikosti částic, teploty a tepelné regenerace adsorpce fenolu na HiSiv 1000. Experimenty prováděné s různými velikostmi částic HiSiv 1000 ukázaly, že když byla použita menší velikost částic, tak difúze fenolu do adsorpčních míst uvnitř adsorbentu byla rychlejší. Také ale bylo dokázáno, že se rovnovážná kapacita HiSiv 1000 nemění s velikostí částic. Rovněž bylo zjištěno, že adsorpční kapacita HiSiv 1000 klesá s rostoucí teplotou. Rovnovážné experimenty nakonec ukázaly, že adsorpční kapacita AC byla několikrát vyšší než kapacita HiSiv 1000. [34, 36]

Při odstraňování fenolů adsorpcí pomocí XAD-4 byl zjištěn velký vliv pH vodného roztoku. Fenoly byly výrazně odstraňovány při kyselém pH, kde převládala přítomnost zástupců molekulových fenolů, zatímco při alkalickém pH docházelo k prudkému poklesu vlivem negativně nabitých fenolů. [34, 37]



### ***Jílové minerály***

Adsorpce na jílové minerály je také jedna z možností fyzikálně-chemického odstranění fenolů. Jde o vhodný způsob díky jejich nízké ceně, jednoduché aplikaci a vysoké dostupnosti. Sorpční schopnost je způsobena jejich velkým povrchem. Jílové minerály mohou adsorbovat kationtové, aniontové i neutrální sloučeniny. Také se mohou účastnit kationtových a aniontových výměnných procesů. Jejich adsorpční kapacity se ale velmi mění díky kationtové a aniontové výměně a vazebné energii.

V laboratorní studii byly zkoumány podmínky adsorpce fenolů na jíl, kdy byl zjištěn nárůst sorpční kapacity se vzrůstající teplotou a klesající velikostí částic a pH. [12, 34]

### ***Surový lignit***

Ačkoli lignit může být používán k přípravě AC, jsou známy také studie, kde je použit surový lignit přímo jako adsorbent pro odstranění fenolů z vody. Nízká cena a značné množství jsou zřejmé výhody lignitu jako potenciálního adsorbentu. Použití lignitu v surové formě také znamená vyhnutí se drahému pyrolyznímu kroku, který je nezbytný pro přípravu AC. Nevýhodou je relativně nízká adsorpční kapacita, která je způsobena menším povrchovým obsahem lignitu. [35]

### ***Červené bahno***

Používání červeného bahna jako adsorbentu je dáno faktem, že jde o jemnozrnnou směs oxidů a hydroxidů schopnou odstraňovat různé kontaminanty. Velkou výhodou červeného bahna je jeho široká dostupnost.

Tor a další studovali adsorpci fenolu na červené bahno jako funkci kontaktního času, pH, počáteční koncentrace fenolu a množství adsorbentu. Experimentální výsledky ukázaly, že maximum odstraněného fenolu bylo získáno v široké stupnici pH 1,0 – 9,0 a dosažení rovnováhy trvalo 10 hodin. [34, 38]

### ***Uhlí***

Uhlí je známé tím, že má dobrou mikropórovitost a tudíž velký povrchový obsah, přestože použití pórů v reakci/interakci povrchu je nízké. Pokusy zlepšit povrch a pórovitost uhlí různými přeměnnými procesy jako je oxidace, pyrolýza a extrakce rozpouštědlem objevují užitečnou oblast ve výzkumu adsorpce. [34]

## **2.7.2. Ozonizace**

Ozonizace je velmi účinná metoda pro odstraňování fenolických sloučenin z vody, jenž využívá silných oxidačních účinků ozonu. Ozon je vysoce reaktivní plyn, který je nestabilní ve vodě, a proto se poměrně rychle rozkládá, čímž mizí jeho účinky. Před použitím se vždy připravuje na místě spotřeby a to elektrickým výbojem při vysokém napětí z čistého kyslíku nebo ze vzduchu. Tím dochází k rozštěpení molekuly kyslíku na radikály ( $O\cdot$ ), které další reakcí s molekulou kyslíku tvoří ozon:



Důležité je také chlazení dodávaného plynu. Klasická ozonizační jednotka se tedy skládá ze zdroje plynu, prachového filtru, sušiče plynu, generátoru, kontaktní jednotky a zařízení na zneškodňování plynu. [29, 31, 39]

Ozon reaguje se sloučeninami ve vodě dvěma způsoby: přímými reakcemi molekulového ozonu nebo nepřímými reakcemi, kdy dochází ke vzniku hydroxylových radikálů z rozkladu ozonu. Rozklad ozonu je katalyzován hydroxylovými ionty, tudíž probíhá rychleji při vzrůstajícím pH. Z toho vyplývá, že nepřímé radikálové reakce probíhají v zásaditých roztocích, zatímco přímé reakce jsou dominantní při nízkém pH. [40, 41]

Ozonizace fenolů je založena na elektrofilních substitučních reakcích, při kterých ozon jako elektrofilní činidlo atakuje nukleofilní pozici v organické molekule a výsledkem je substituce funkční skupiny. Aromatické sloučeniny dávají přednost elektrofilní substituci před cykloadičními reakcemi, to je způsobeno vysokou stabilitou aromatického jádra. [39]

Při reakci fenolu s ozonem vznikají nejdříve ortho- a para- hydroxylové vedlejší produkty, které jsou náchylné k další ozonizaci, což vede k tvorbě chinonů a ty mohou být dále oxidovány přes meziprodukty až na oxid uhličitý a vodu, viz. obrázek 14. [42]

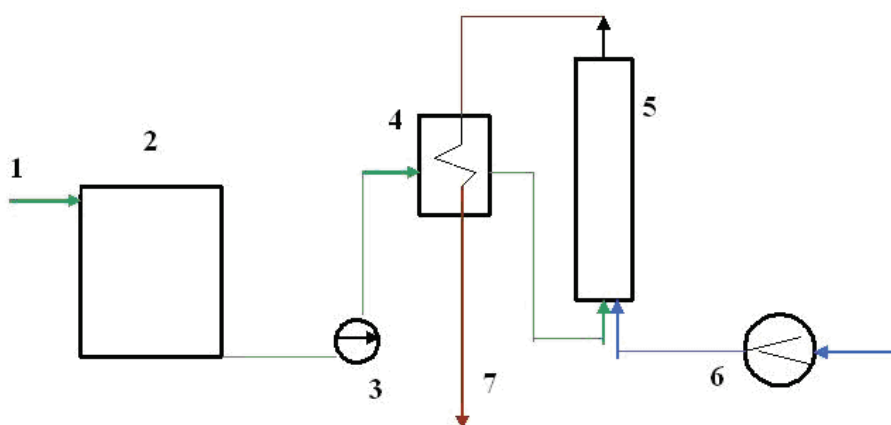
Efektivitu ozonizačních reakcí lze zvýšit použitím katalyzátorů (např. oxidy kovů, ionty kovů), přidáním peroxidu vodíku nebo kombinací ozonizace s UV zářením. [43]

### 2.7.3. Jiné oxidační metody

#### 2.7.3.1. Mokrý oxidace

Mokrý oxidace je technologie používaná k oxidaci organických látek za použití vzduchu nebo kyslíku při zvýšeném tlaku a teplotě. Proces mokré oxidace je charakterizován volně radikálovým mechanismem.

Při použití katalyzátorů na bázi kovových iontů a oxidů manganu, mědi, železa, zinku a vzácných kovů lze dosáhnout mírnějších reakčních podmínek. [41, 44]



1 – přívod odpadních vod, 2 – zásobník, 3 – vysokotlaké čerpadlo, 4 – výměník tepla, 5 – oxidační reaktor, 6 – kompresor vzduchu, 7 – odtok vody do separátoru k odplynění

**Obrázek 13:** Schéma mokré oxidace [45]

### 2.7.3.2. Oxidace peroxidem vodíku

Oxidace peroxidem vodíku je vhodná metoda pro odstraňování fenolů z vodního prostředí, jelikož peroxid nevytváří žádné škodlivé vedlejší produkty, je netoxický a ekologicky nezávadný.

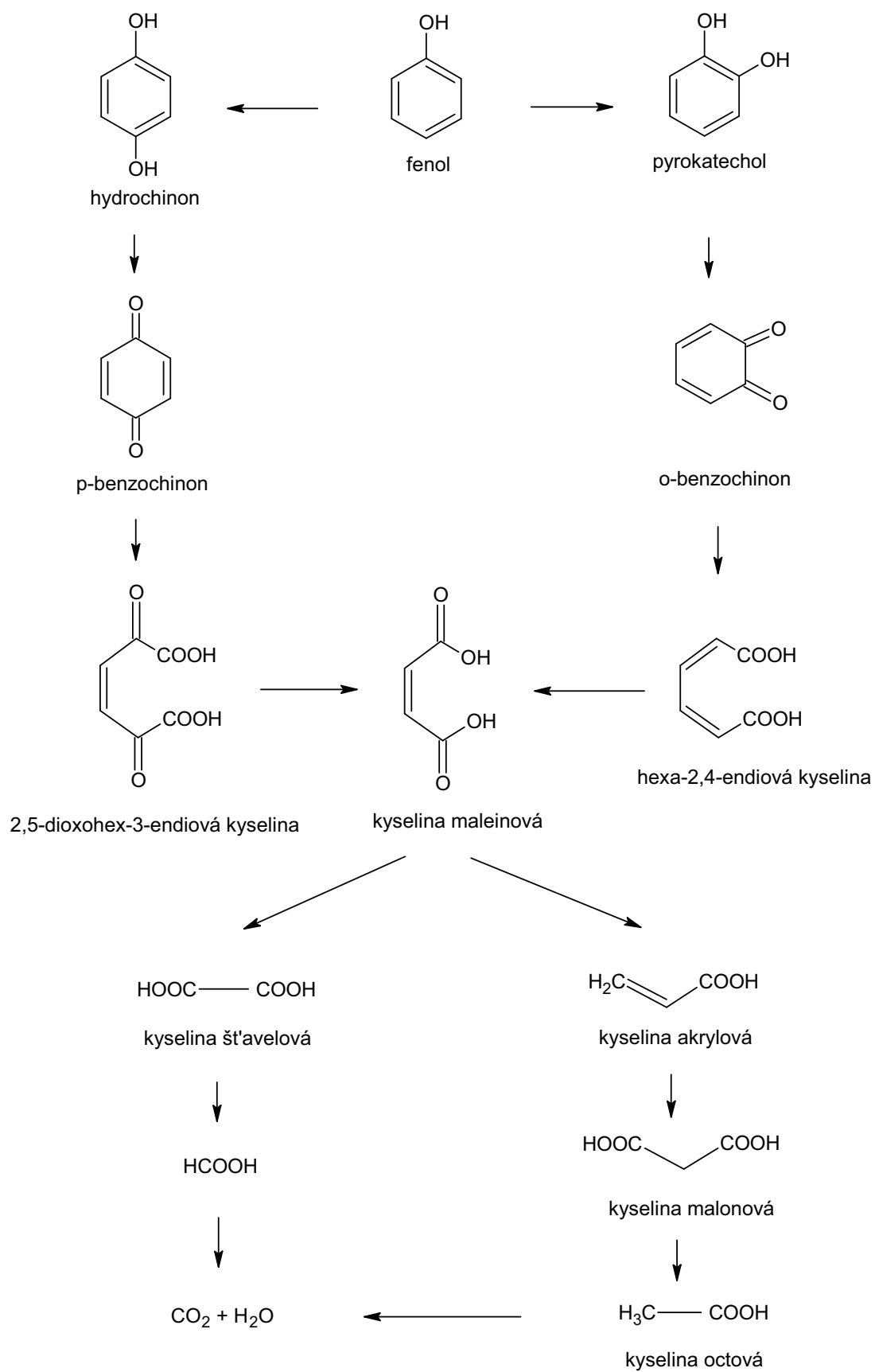
Peroxid vodíku obsahuje dva vodíkové atomy a dva kyslíkové atomy vázané sdíleným elektronovým párem, kde jednoduchá vazba kyslík-kyslík je poměrně slabá, a proto dochází k jejímu rozštěpení za vzniku volných hydroxylových radikálů, které mají za následek rozklad fenolů na CO<sub>2</sub> a vodu (obrázek 14). Tuto reakci lze urychlit současným ozářením UV, čímž dojde ke zvýšení oxidační síly peroxidu vodíku. [46]

#### *Fentonova reakce*

Fentonova reakce je oxidační metoda založená na použití peroxidu vodíku a železnatých iontů jako katalyzátoru (Fentonovo činidlo), přičemž v tomto systému dochází k tvorbě hydroxylových radikálů (OH·) podle následující reakce:



Oxidační účinnost Fentonova činidla je vyšší pro rozmezí hodnot pH od 2 do 5. Mechanismus tohoto činidla nebyl zcela vysvětlen kvůli rozmanitosti železnatých a železitých komplexů, četnosti radikálových meziproduktů a jejich nepřetržitým reakcím. [41]



**Obrázek 14:** Zjednodušené schéma oxidace fenolu [41]

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1. Použité přístroje

- pH metr inoLab, Level 2, WTW
- analytické digitální váhy SCALTEC SPB 31
- spektrofotometr Helios  $\gamma$ , ThermoSpectronic
- filtrační zařízení; membránové filtry PRAGOPOR 5, Pragochema spol.s.r.o. (průměr 50 mm, velikost pórů 0,60  $\mu\text{m}$ )
- magnetická míchačka s ohřevem LAVAT a.s., Chotutice
- centrifuga Centrifuge 5804, eppendorf, Medesa Polička

#### 3.2. Použité chemikálie

- zásobní roztok fenolu ( $c = 10 \text{ g/l}$ )
- práškové aktivní uhlí Norit SA SUPER, výrobce: Norit (Nizozemsko), dovozce pro ČR: Vulcascot s.r.o. Brno

**Tabulka 1:** Charakteristické vlastnosti práškového aktivního uhlí Norit SA SUPER

specifikace		jednotka
jodové číslo	1050	-
adsorpce methylenové modři	22	$\text{g}/100 \text{ g}$
adsorpce fenolu	5	$\text{g}/100 \text{ g}$
celkový povrch (B.E.T.)	1150	$\text{m}^2/\text{g}$
zdánlivá hustota	250	$\text{kg}/\text{m}^3$
velikost částic $> 150 \mu\text{m}$	3	%
velikost částic $D_{50}$	5	$\mu\text{m}$
obsah popela	10	%
pH	alkalické	-
vlhkost	3	%

#### 3.3. Pracovní postup

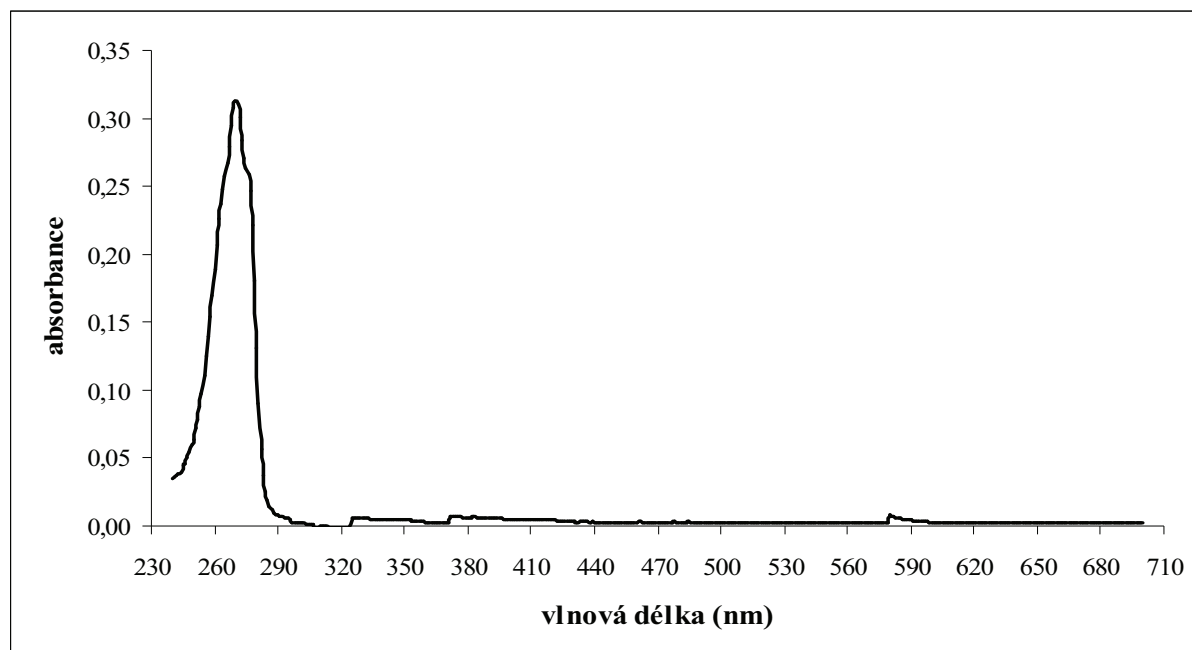
Pro experimentální měření byla použita modelová fenolová voda o koncentraci 20 mg/l, která byla připravena z vodovodní vody a ze zásobního roztoku fenolu o koncentraci 10 g/l.

K modelové vodě o objemu 1 l bylo přidáno práškové aktivní uhlí Norit SA SUPER za stálého míchání magnetickou míchačkou, která byla nastavena na intenzitu míchání 1, což odpovídalo cca 150 otáčkám za minutu. Poté byly odebírány reálné vzorky v časových intervalech 1, 3, 5, 10, 15 a 20 minut, které byly následně buď přefiltrovány přes membránový filtr nebo odstředovány centrifugou po dobu 15 minut při 9 000 otáčkách a poté byla změřena jejich absorbance při vlnové délce 270 nm.

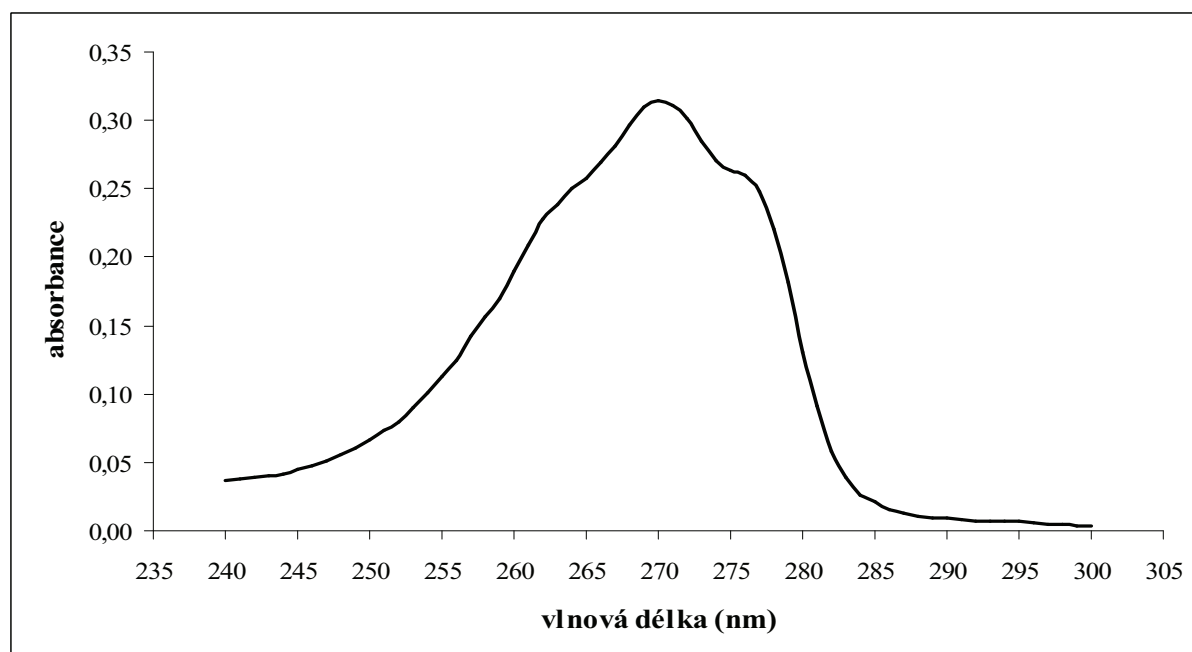
## 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1. Určení absorpčního maxima a sestrojení kalibrační závislosti

Pro stanovení absorpčního maxima fenolu byl na spektrofotometru proměřen jeho vodný roztok o koncentraci 20 mg/l připravený z destilované vody a zásobního roztoku fenolu. Absorbance byla měřena v rozmezí vlnových délek 240 až 700 nm. Z grafu 1 a 2 je patrné, že k maximální absorpci docházelo při vlnové délce 270 nm, proto tato vlnová délka byla použita pro veškerá další měření.

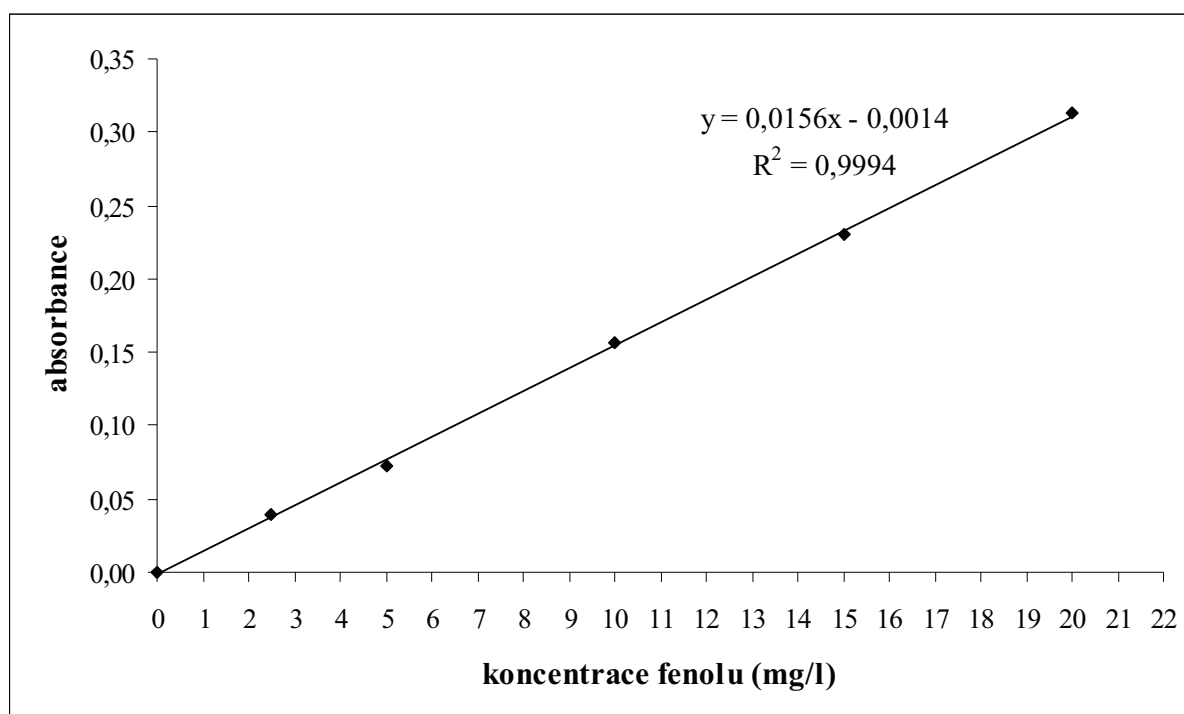


*Graf 1: Absorpční spektrum fenolu v rozmezí vlnových délek 240 až 700 nm*



*Graf 2: Absorpční spektrum fenolu v rozmezí vlnových délek 240 až 300 nm*

Následně byla sestrojena kalibrační křivka fenolu, kdy byly použity standardní roztoky fenolu o koncentraci 2,5; 5; 10; 15 a 20 mg/l. Tyto roztoky byly také připraveny z destilované vody a zásobního roztoku fenolu.

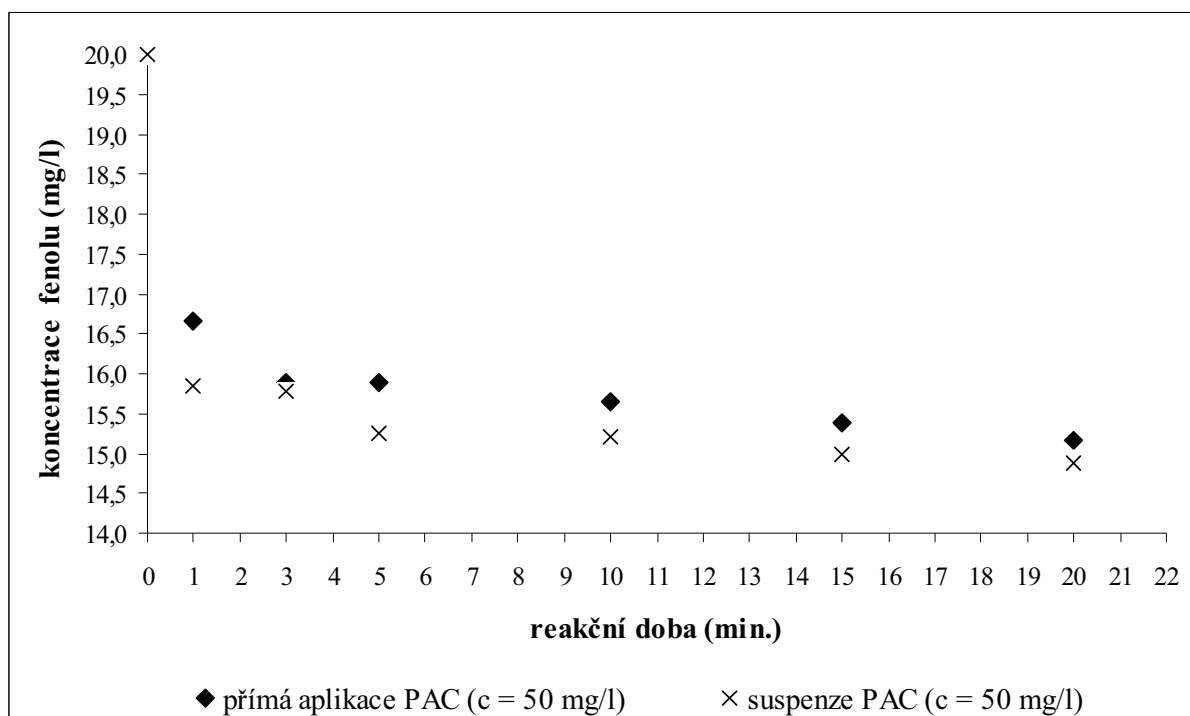


**Graf 3:** Kalibrační závislost fenolu při vlnové délce 270 nm

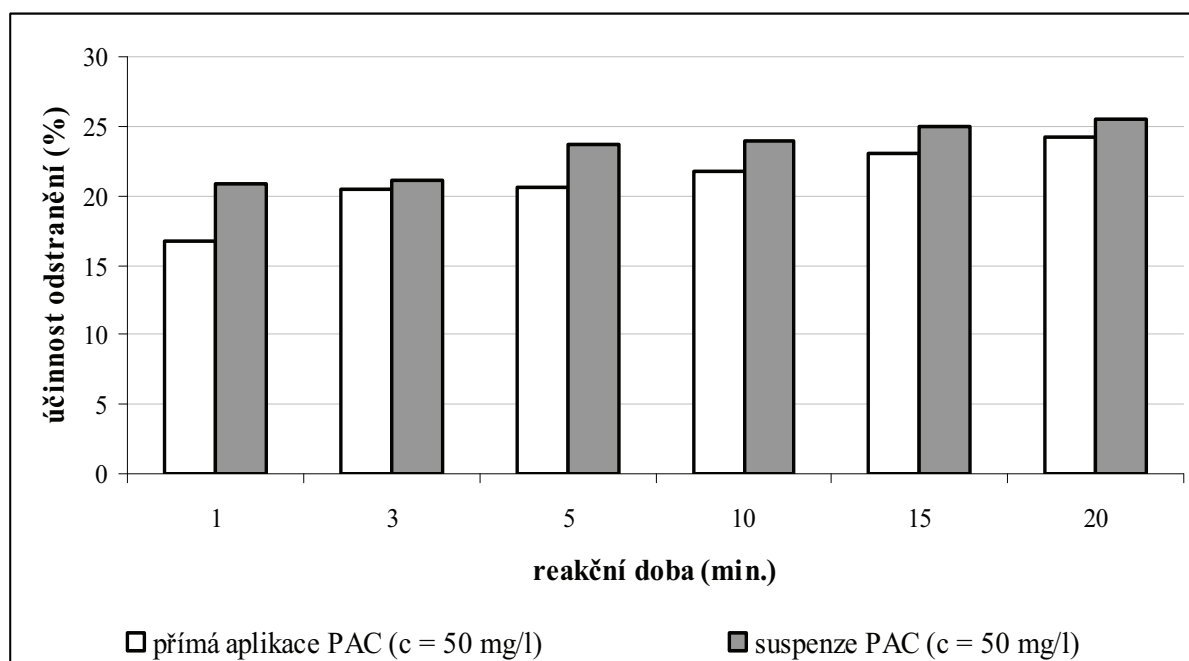
#### 4.2. Srovnání aplikace práškového aktivního uhlí Norit SA SUPER

V experimentální části byla provedena různá srovnání použití práškového aktivního uhlí Norit SA SUPER pro adsorpci fenolu.

Nejdříve byla srovnána aplikace práškového aktivního uhlí přímo nebo ve formě suspenze, s jeho následným odstraněním z roztoku membránovou filtrací po zvolené reakční době. Z grafu 4 a 5 je patrné, že při použití suspenze byla účinnost adsorpce nepatrně vyšší a navíc tento způsob byl mnohem praktičtější, jelikož aktivní uhlí nemuselo být neustále navažováno. Proto pro všechna další měření bylo používáno aktivní uhlí pouze ve formě suspenze.



**Graf 4:** Odstranění fenolů při přímé aplikaci PAC a suspenze v závislosti na době adsorpce

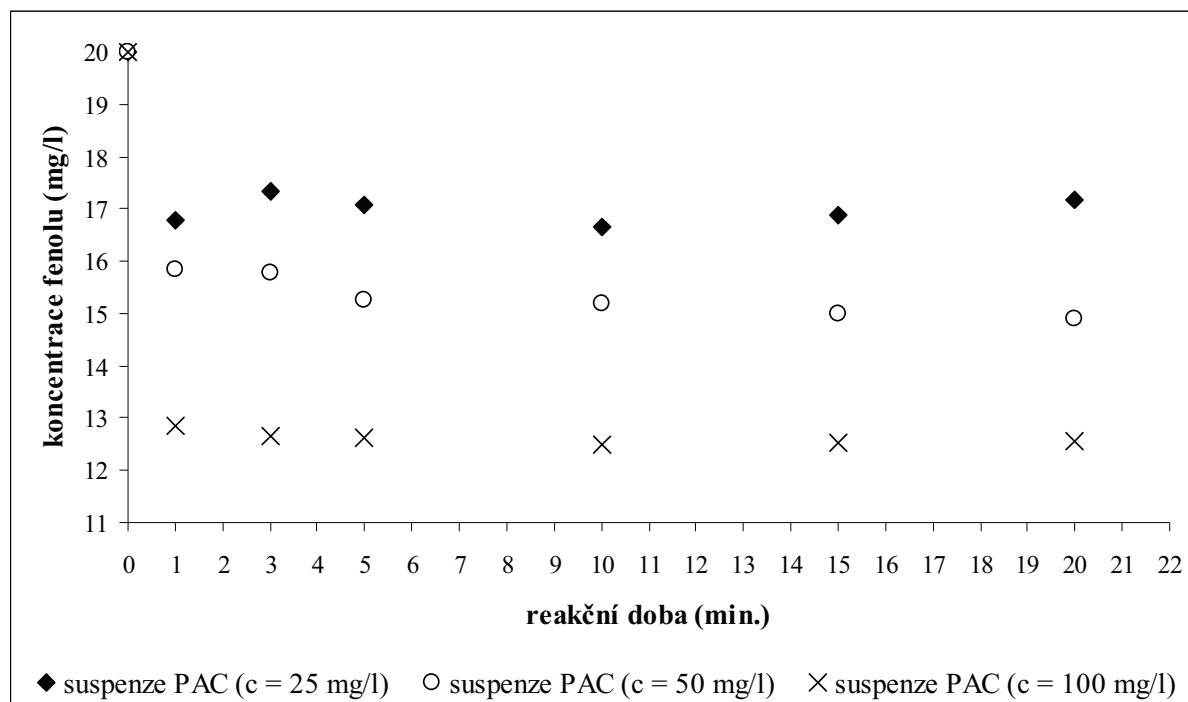


**Graf 5:** Účinnost odstranění fenolů při přímé aplikaci PAC a suspenze v závislosti na době adsorpce

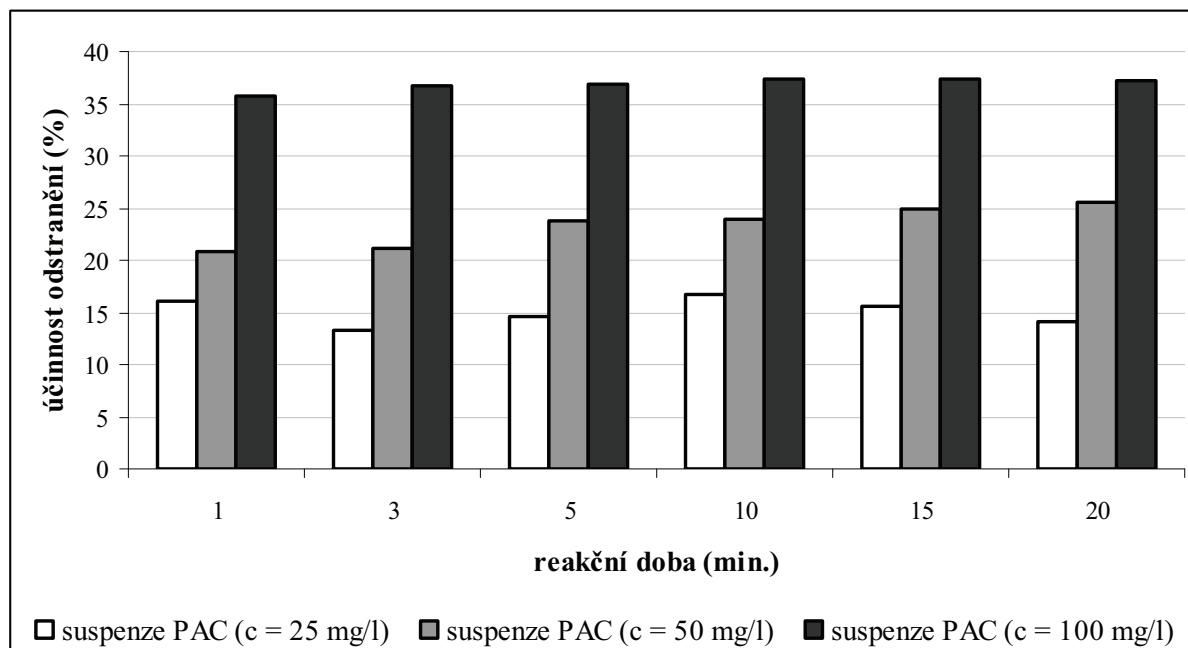


Při srovnání adsorpce fenolu na aktivní uhlí o různé koncentraci bylo zjištěno, že čím větší koncentrace PAC je použita, tím větší je účinnost odstraňování fenolu, což je způsobeno větším adsorpčním povrchem a tudíž větší adsorpční kapacitou (viz. graf 6 a 7). Z grafu je také patrné, že již po jedné minutě adsorpce docházelo k odstranění fenolu, které se s časem již výrazně neměnilo.

V tomto případě byla k odstranění PAC z roztoku použita také membránová filtrace.

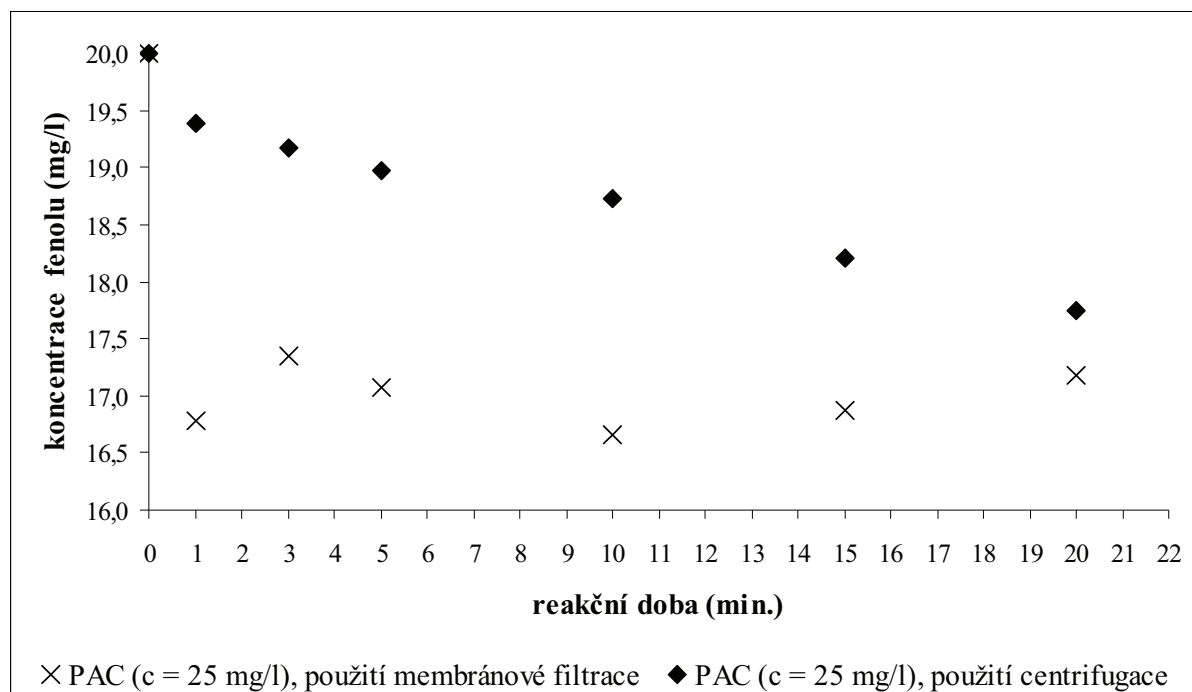


**Graf 6:** Odstranění fenolů aplikací PAC o různé koncentraci v závislosti na době adsorpce

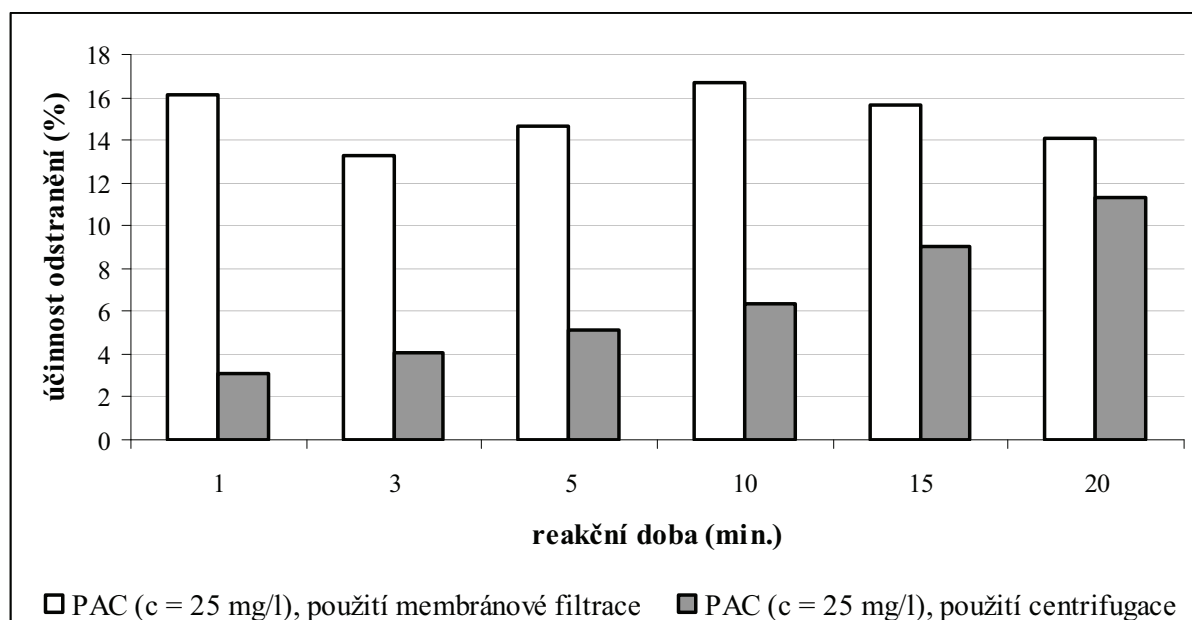


**Graf 7:** Účinnost odstranění fenolů aplikací PAC o různé koncentraci v závislosti na době adsorpce

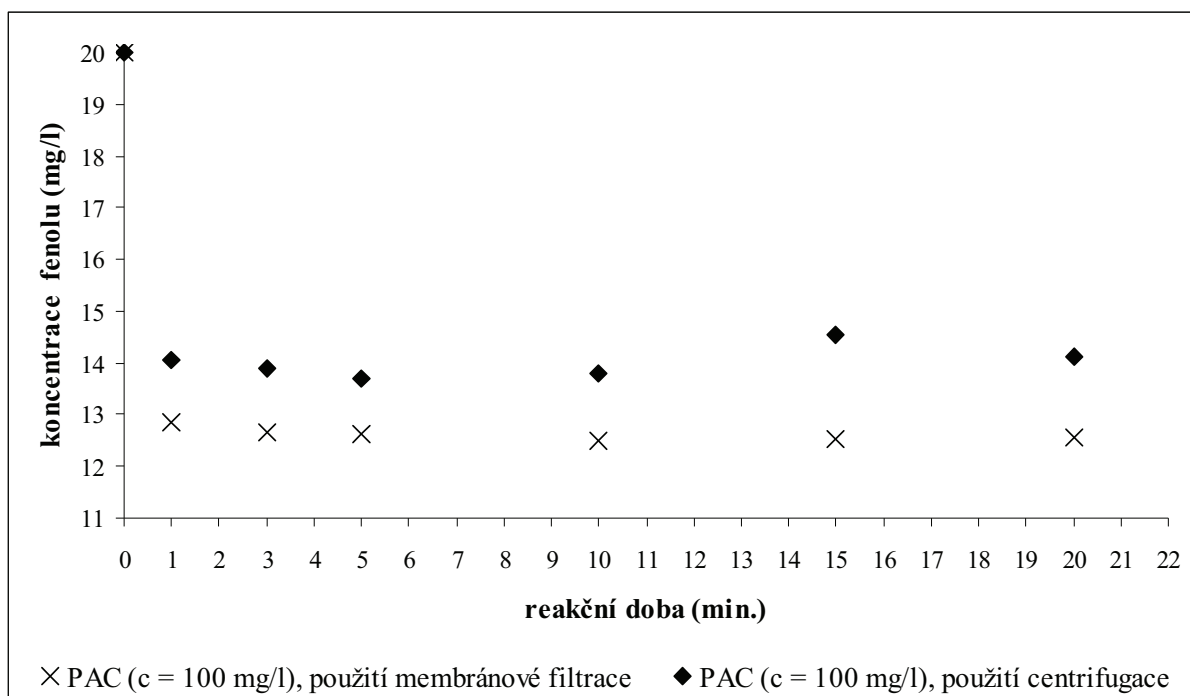
Z grafu 8 až 11 je patrné, že při adsorpci fenolu na PAC o stejné koncentraci a jeho různém odstraňování z roztoku nedochází ke stejné účinnosti adsorpce. Při použití membránové filtrace je účinnost adsorpce vyšší než při použití centrifugace, což může být způsobeno tím, že při membránové filtraci může docházet i k sorpci na membránový filtr.



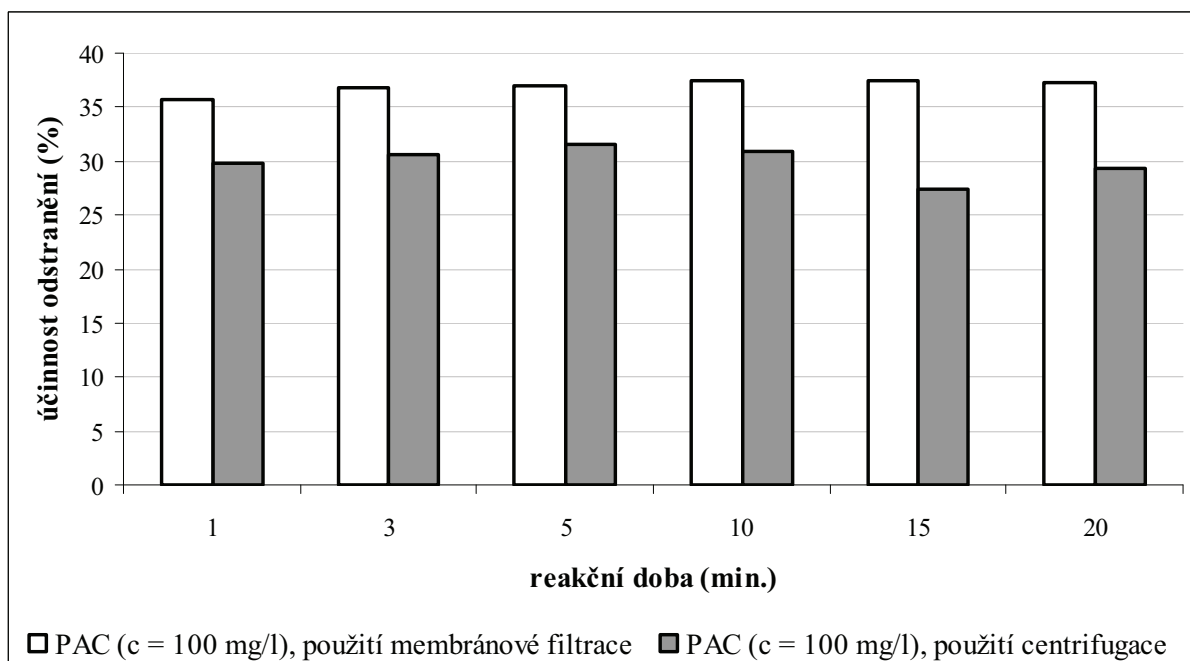
**Graf 8:** Odstranění fenolů aplikací PAC o koncentraci 25 mg/l s jeho následným odstraněním membránovou filtrací nebo centrifugací v závislosti na době adsorpce



**Graf 9:** Účinnost odstranění fenolů aplikací PAC o koncentraci 25 mg/l s jeho následným odstraněním membránovou filtrací nebo centrifugací v závislosti na době adsorpce



**Graf 10:** Odstranění fenolů aplikací PAC o koncentraci 100 mg/l s jeho následným odstraněním membránovou filtrací nebo centrifugací v závislosti na době adsorpce



**Graf 11:** Účinnost odstranění fenolů aplikací PAC o koncentraci 100 mg/l s jeho následným odstraněním membránovou filtrací nebo centrifugací v závislosti na době adsorpce

## 5. ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se skládá z teoretické a experimentální části. Teoretická část je zaměřena na obecnou problematiku fenolů ve vodách. Bylo provedeno posouzení jejich vlivu na životní prostředí, popsány metody stanovení fenolů a způsoby odstraňování z vodního prostředí.

Fenoly jsou toxické látky, které se nejčastěji vyskytují v průmyslových odpadních vodách, které mohou mít původ v ropném, farmaceutickém, plastovém, desinfekčním nebo ocelářenském průmyslu. Mohou být stanoveny spektrofotometrickými nebo chromatografickými metodami. Zatímco spektrofotometrické metody se používají pro stanovení fenolového indexu, metody chromatografické podávají informaci o přítomnosti jednotlivých derivátů.

Jelikož jsou fenoly řazeny mezi environmentální polutanty, je nutná jejich eliminace z vodního prostředí. Nejčastěji používané metody pro odstraňování fenolů z vody jsou adsorpce, ozonizace a jiné oxidační procesy jako např. oxidace peroxidem vodíku nebo mokrá oxidace. Nejlepším způsobem je adsorpce s použitím aktivního uhlí, jelikož AC má velkou adsorpční kapacitu. Jeho velkou nevýhodou je vysoká cena, a proto jsou stále zkoumány různé druhy levnějších adsorbentů. V současné době se používá velké množství těchto adsorbentů, i když žádný zatím nedosáhl takové účinnosti jako aktivní uhlí.

V teoretické části byla věnována pozornost také chlorovaným fenolům, což jsou deriváty fenolu, které mohou vznikat během chlorace pitné vody s obsahem těchto látek. Chlorfenoly mají za následek organoleptické závady, které mohou zcela znehodnotit pitnou vodu. Z toho důvodu je třeba použít jiný desinfekční prostředek, např. chlor a amoniak nebo amonné soli.

Experimentální část se zabývala odstraňováním fenolu z vody metodou adsorpce na práškové aktivní uhlí Norit SA SUPER. Z výsledků je patrné, že účinnost odstraňování se zvyšovala se vzrůstající koncentrací použitého PAC, což je dáno zvyšujícím se adsorpčním povrchem. Největší účinnosti bylo dosaženo při použití PAC o koncentraci 100 mg/l ve formě suspenze s následným odstraněním PAC membránovou filtrací. Vzhledem k možné sorpci na membránový filtr se vhodnějším způsobem jeví odstranění PAC centrifugací. Ovšem při použití PAC o koncentraci 25 mg/l docházelo k nedokonalému odstředění, pravděpodobně vzhledem k použité nízké koncentraci. Proto je nutné nalézt optimální dobu a rychlost centrifugace pro každou použitou koncentraci PAC.

## 6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PŘIBYLOVÁ, J., KLEGER, L. *Budoucnost bez jedů - Chemické látky* [online]. 2007 [citováno 7. 11. 2008]. Dostupný z WWW: <http://bezjedu.arnika.org/chemicka-latka.shtml?x=1919065>
- [2] PITTER, P. *Hydrochemie*. 3. přeprac. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze : Vydavatelství VŠCHT, 1999. 568 s.
- [3] VLKOVÁ, L., CÍRKVA, V. Chlorované fenoly a způsoby jejich degradace. *Chemické listy*. 2005, roč. 99, č. 2, s. 125-130.
- [4] IRZ - *Integrovaný registr znečišťování - Ohlašované látky - Fenoly* [online]. 2005-2008 [citováno 7. 11. 2008]. Dostupný z WWW: <http://www.irz.cz/latky/fenoly>
- [5] ŽÁČEK, L.: *Technologie úpravy vody*. 1. vyd. Brno, 1995. 114 s.
- [6] MICHALOWICZ, J., DUDA, W., STUFKA-OLCZYK, J. Transformation of phenol, catechol, guaiacol and syringol exposed to sodium hypochlorite. *Chemosphere*. 2007, no. 66, s. 657-663. Dostupný z WWW: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>
- [7] GE, F., ZHU, L., WANG, J. Distribution of chlorination products of phenols under various pHs in water disinfection. *Desalination*. 2008, no. 225, s. 156-166. Dostupný z WWW: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>
- [8] *Fenoly* [online]. [citováno 7. 11. 2008]. Dostupný z WWW: <http://projektalfa.ic.cz/fenoly.htm>
- [9] SEREDYNSKA-SOBECKA, B., TOMASZEWSKA, M., MORAWSKI, A. W. Removal of micropollutants from water by ozonation/biofiltration process. *Desalination*. 2005, no. 182, s. 151-157. Dostupný z WWW: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>
- [10] ŽÁČEK, L. *Hydrochemie*. 1. vyd. Vysoké učení technické v Brně: VUTĚM, 1998. 80 s. ISBN 80-214-1167-8.
- [11] *Ministerstvo životního prostředí* [online]. [citováno 27.11.2008]. Dostupný z WWW: [http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/\\$pid/MZPLSF4H1VU6](http://www.env.cz/AIS/web-pub.nsf/$pid/MZPLSF4H1VU6)
- [12] NAYAK, P.S., SINGH, B.K. Removal of phenol from aqueous solutions by sorption on low cost clay. *Desalination*. 2007, no. 207, s. 71-79. Dostupný z WWW: <[www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)>

- [13] BÓDALO, A., GÓMEZ, J.L., GÓMEZ, M., LEÓN, G., HIDALGO, A.M., RUÍZ, M.A. Phenol removal from water by hybrid processes: study of the membrane process step. *Desalination*. 2008, no. 223, s. 323-329. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>
- [14] FRENZEL, W., KREKLER, S. Spectrophotometric determination of total phenolics by solvent and sorbent extraction optosensing using flow injection methodology. *Analytica Chimica Acta*. 1995, no. 310, s. 437-446. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>
- [15] ČSN ISO 6439: 1990 Jakost vod. Stanovení jednosytných fenolů. Spektrofotometrická metoda s 4-aminoantipyrinem po destilaci. Praha: Český normalizační institut, 1994. 12 s.
- [16] KOLLEROVÁ, E.: Fenoly. Odd. 5.4 In: Horáková a kol. *Analytika vody*. Str. 335. VŠCHT Praha 2003
- [17] POPL, M., FÄHNRIK, J. *Analytická chemie životního prostředí*. 4. přeprac. vyd. Praha: VŠCHT, 1999. 218 s.
- [18] GREENBERG, A. E., CLESCERI, L. S., EATON, A. D. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 18th edition. American Public Health Association, Washington. 1992. ISBN 0-87553-207-1.
- [19] JONES, P. F., JOHNSON, K. E. Estimation of phenols by the 4-aminoantipyrine method: Identification of the colored reaction products by proton magnetic resonance spectroscopy. *Can. J. Chem.* 1973, no. 51, s. 2860-2868.
- [20] *Department of molecular biology* [online]. [citováno 1.2.2009]. Dostupný z WWW: [apendix.bf.jcu.cz/courses/org\\_chem/aparatury2.ppt](http://apendix.bf.jcu.cz/courses/org_chem/aparatury2.ppt)
- [21] ČSN ISO 14402: 1999 Jakost vod. Stanovení fenolů průtokovou analýzou (FIA a CFA). Praha: Český normalizační institut, 2000. 24 s.
- [22] *IRZ - Integrovaný registr znečišťování – Metody měření - Fenoly* [online]. 2005-2008 [citováno 26. 2. 2009]. Dostupný z WWW: <http://www.irz.cz/metody-mereni/fenoly>
- [23] PUIG, D., BARCELÓ, D. Determination of phenolic compounds in water and waste water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 1996, no. 15, s. 362-375. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>
- [24] KLOUDA, P. *Moderní analytické metody*. 2. vyd. Ostrava : Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.

- [25] CRESPIÁN, M.A., BALLESTEROS, E., GALLEGO, M., VALCÁRCEL, M. Trace enrichment of phenols by on-line solid-phase extraction and gas chromatographic determination. *Journal of Chromatography A*. 1997, no. 757, s. 165-172. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>
- [26] BARTÁK, P., ČÁP, L. Determination of phenols by solid-phase microextraction. *Journal of Chromatography A*. 1997, no. 767, s. 171-175. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>
- [27] *Solid phase microextraction combined with gas chromatography/mass spectrometry* [online]. [citováno 29.3.2009]. Dostupný z WWW: <http://www.chem.sc.edu/analytical/chem621/lab/spme.html>
- [28] KOVÁCS, Á., KENDE, A., MÖRTL, M., VOLK, G., RIKKER, T., TORKOS, K. Determination of phenols and chlorophenols as trimethylsilyl derivatives using gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. 2008, no. 1194, s. 139-142. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>
- [29] DOHÁNYOS, M., KOLLER, J., STRNADOVÁ, N. *Čištění odpadních vod*. 2. vyd. Praha : Vydavatelství VŠCHT, 1998. 177 s. ISBN 80-7080-316-9.
- [30] MALÝ, J. *Chemie a technologie vody*. 1. vyd. [s.l.] : Vysoké učení technické v Brně, 1993. 140 s. ISBN 80-214-0507-4.
- [31] HENDRICKS, D. W. *Water treatment unit processes: physical and chemical*. [s.l.] : Taylor and Francis Group , 2006. 1266 s. ISBN 0-8247-0695-1.
- [32] BARTOVSKÁ, L., ŠIŠKOVÁ, M. *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. [online]. Version 1.0. Praha : VŠCHT Praha, 2005 [citováno 6. 5. 2009]. P. 001. Dostupný z WWW: <[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-579-X/pages-img/001.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-579-X/pages-img/001.html)>. ISBN 80-7080-579-X
- [33] *Rejstřík hesel úplný český*. [online]. [citováno 8. 4. 2009]. Dostupný z WWW: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_es-001/motor/index.CS.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/motor/index.CS.html)
- [34] LIN, S., JUANG, R. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management*. 2009, no. 90, s. 1336-1349. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>
- [35] POLAT, H., MOLVA, M., POLAT, M. Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite. *International Journal of Mineral Processing*. 2006, no. 79, s. 264-273. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>

- [36] ROOSTAEI, N., TEZEL, F. H. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption. *Journal of Environmental Management*. 2004, no. 70, s. 157-164. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>
- [37] KU, Y., LEE, K. Removal of phenols from aqueous solutions by XAD-4 resin. *Journal of Hazardous Materials*. 2000, no. 80, s. 59-68. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>
- [38] TOR, A., CENGELÖGLÜ, Y., AYDIN, M. E., ERSOZ, M. Removal of phenol from aqueous phase by using neutralized red mud. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2006, no. 300, s. 498-503. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>
- [39] HÁSOVÁ, E. *Využití ozonu při čištění odpadních vod*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 75 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Ján Derco, CSc.
- [40] WU, J., RUDY, K., SPARK, J. Oxidation of aqueous phenol by ozone and peroxidase. *Advances in Environmental Research*. 2000, no. 4, s. 339-346. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>
- [41] LIOTTA, L. F., GRUTTADAURIA, M., CARLO, G. D., PERRINI, G., LIBRANDO, V. Heterogeneous catalytic degradation of phenolic substrates: Catalyst activity. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, no. 162, s. 588-606. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>
- [42] TURHAN, K., UZMAN, S. Removal of phenol from water using ozone. *Desalination*. 2008, no. 229, s. 257-263. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>
- [43] HE, K., DONG, Y. M., LI, Z., YIN, L., ZHANG, A. M., ZHENG, Y. C. Catalytic ozonation of phenol in water with natural brucite and magnesite. *Journal of Hazardous Materials*. 2008, no. 159, s. 587-592. Dostupný z WWW: <www.sciencedirect.com>
- [44] TUKAČ, V. Katalytická mokrá oxidace průmyslových odpadních vod. *Chemické Listy*. 1999, roč. 93, s. 570-574.
- [45] RICHTER, M. *Technologie ochrany životního prostředí, část I.: Ochrana čistoty vod*. Ústí n.L., 2005. 45 s.
- [46] WOODARD, F. E., CURRAN. *Industrial Waste Treatment Handbook*. 2nd edition. 2006. 518 s. ISBN 0-7506-7963-8.



## 7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

CDBPs	Chlorination Disinfection By-Products (vedlejší produkty chlorace)
ADP	adenosindifosfát
ATP	adenosintrifosfát
4-AAP	4-aminoantipyrin
SPME	Solid Phase MicroExtraction (mikroextrakce tuhou fází)
SPE	Solid Phase Extraction (extrakce tuhou fází)
LLE	Liquid-liquid Extraction (extrakce kapalina-kapalina)
PDMS	polydimethylsiloxan
GC	Gas Chromatography (plynová chromatografie)
GSC	Gas Solid Chromatography (adsorpční plynová chromatografie)
GLC	Gas Liquid Chromatography (rozdělovací plynová chromatografie)
FID	Flame Ionization Detector (plamenový ionizační detektor)
ECD	Electron Capture Detector (detektor elektronového záchytu)
MS	Mass Spectrometer (hmotnostní spektrometr)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography (vysoce účinná kapalinová chromatografie)
NPC	Normal-Phase Chromatography (chromatografie na normálních fázích)
RPC	Reversed-Phase Chromatography (chromatografie na obrácených fázích)
DAD	Diode Array detector (detektor diodového pole)
AC	Active Carbon (aktivní uhlí)
GAC	Granulated Active Carbon (granulované aktivní uhlí)
PAC	Powder Active Carbon (práškové aktivní uhlí)